

Série A. N° 336

N° d'ordre : 360

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MENTION SCIENCES

PAR

Mahomed-Hassan MAFI

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude de la décomposition au rouge des carbures d'hydrogène et de dérivés halogènes de carbures mélangés à l'air. Application à la recherche des traces de ces produits dans l'air et dans les organes.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 1937 devant la Commission d'examen.

27 JAN 1937

MM. GUICHARD, *Président.*

JAVILLIER

GAULT

} *Examineurs.*

PARIS

VIGOT FRÈRES, ÉDITEURS

23, RUE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, 23

1937

**Contribution à l'étude de la décomposition au rouge
des carbures d'hydrogène et de dérivés halogènes de carbures
mélangés à l'air**

**Application à la recherche des traces de ces produits
dans l'air et dans les organes**

Série A. N° 336

N° d'ordre : 360

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MENTION SCIENCES

PAR

Mahomed-Hassan MAFI

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude de la décomposition au rouge des carbures d'hydrogène et de dérivés halogènes de carbures mélangés à l'air. Application à la recherche des traces de ces produits dans l'air et dans les organes.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 1937 devant la Commission d'examen.

27 JAN 1937

MM. GUICHARD, *Président.*

JAVILLIER } *Examineurs.*
GAULT }

PARIS

VIGOT FRÈRES, ÉDITEURS

23, RUE DE L'ÉCOLE-DE MÉDECINE, 23

1937

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire M. MOLLIARD.
Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

Professeurs honoraire

H. LEBESGUE.	GUILLET.	JANET.
A. FERNBACH.	PÉCHARD.	LESPIEAU.
A. LEDUC.	FRUNDLER.	MARCHIS.
Emile PICARD.	AUGER.	VESSOT.
Rémy PERRIER.	BLAISE.	P. PORTIER
Léon BRILLOUIN.	DANGEARD.	

PROFESSEURS

G. BERTRAND ...	T Chimie biologique.	L. JOLEAUD ...	Paléontologie.
M. CAULLERY ...	T Zoologie (Evolution des êtres organisés).	ROBERT-LÉVY ...	Zoologie.
G. URBAIN ...	T Chimie générale.	F. PICARD ...	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
Emile BOREL ...	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	Henri VILLAT ...	T Mécanique des fluides et applications.
Jean PERRIN ...	T Chimie physique.	Ch. JACOB ...	T Géologie.
H. ABRAHAM ...	T Physique.	P. PASCAL ...	T Chimie minérale.
F. CARTAN ...	T Géométrie supérieure.	M. FRÉCHET ...	T Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
M. MOLLIARD ...	T Physiologie végétale.	E. ESCLANGON ...	T Astronomie.
L. LAPICQUE ...	T Physiologie générale.	Mme RAMART-LUCAS ...	T Chimie organique.
A. COTTON ...	T Recherches physiques.	H. BÉGHIN ...	T Mécanique physique et expérimentale.
J. DRACH ...	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	FOCH ...	Mécanique expérimentale des fluides.
Charles FABRY ...	T Enseignement de Physique.	PAUTHENIER ...	Physique (P.C.B.).
Charles PÉREZ ...	T Zoologie.	De BROGLIE ...	T Théories physiques.
Léon BERTRAND ...	T Géologie structurale et géologie appliquée.	CHRÉTIEN ...	Optique appliquée.
E. RABAUD ...	T Biologie expérimentale.	P. JOB ...	Chimie générale.
M. GUICHARD ...	Chimie minérale.	LABROUSTE ...	Physique du Globe.
Paul MONTEL ...	T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	PRENANT ...	Zoologie.
P. WINTREBERT ...	T Anatomie et histologie comparées.	VILLEY ...	Mécanique physique et expérimentale.
L. BLARINGHEM ...	T Botanique.	BOHN ...	Zoologie (P.C.B.).
O. DUBOSQ ...	T Biologie maritime.	COMBES ...	Botanique (P.C.B.).
G. JULIA ...	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	GARNIER ...	T Mathématiques générales.
C. MAUGUIN ...	T Minéralogie.	PÈRES ...	Mécanique théorique des fluides.
A. MICHEL-LÉVY ...	T Pétrographie.	HACKSPILL ...	Chimie (P.C.B.).
H. BÉNARD ...	T Mécanique expérimentale des fluides.	LAUGIER ...	Physiologie générale.
A. DENJOY ...	T Application de l'analyse à la Géométrie.	TOUSSAINT ...	Technique Aéronautique
L. LUTAUD ...	T Géographie physique et géologie dynamique.	M. CURIE ...	Physique (P.C.B.).
Eugène BLOCH ...	T Physique théorique et physique céleste.	G. RIBAUD ...	T Hautes températures.
G. BRUHAT ...	Physique.	CHAZY ...	T Mécanique rationnelle
E. DARMOIS ...	Enseignement de Physique.	GAULT ...	Chimie (P.C.B.).
A. DEBIERNE ...	T Physique générale et radio-activité.	CROZE ...	Recherches physiques.
A. DUFOUR ...	T Physique (P.C.B.).	DUPONT ...	T Théories chimiques
L. DUNOYER ...	Optique appliquée.	LANQUINE ...	Géologie.
A. GUILLIERMOND ...	T Botanique.	VALIRON ...	Mathématiques.
M. JAVILLIER ...	Chimie biologique.	BARRABÉ ...	Géologie structurale et géologie appliquée.
		MILLOT ...	Zoologie (P.C.B.).
		F. PERRIN ...	Théories physiques.
		VAVON ...	Chimie organique.
		G. DARMOIS ...	Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.

Secrétaire A. PACAUD.
Secrétaire honoraire D. TOMBECK.



A LA MEMOIRE DE MA MÈRE

A LA MUNICIPALITE DE TEHERAN

En témoignage de notre profonde reconnaissance pour la mission qu'elle nous a confiée et le bienveillant appui apporté au cours de nos études.

A MON MAÎTRE MONSIEUR E. KOHN-ABREST

*Docteur ès-Sciences physiques,
Directeur du Laboratoire de Toxicologie
de la Préfecture de Police de Paris,
Membre du Conseil Supérieur d'Hygiène
Publique de France,
Professeur de Toxicologie
aux Instituts Médico-Légal et d'Hygiène
de la Faculté de Médecine de Paris
Expert près les Tribunaux. etc.*

Qui a inspiré et dirigé ce travail.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR GUICHARD

Qu'il veuille bien agréer l'hommage de ma reconnaissance respectueuse, pour l'honneur qu'il a bien voulu me faire en acceptant la présidence de cette thèse.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR JAVILLIER

Membre de l'Institut

A MONSIEUR LE PROFESSEUR GAULT

L'hommage de ma respectueuse reconnaissance.

INTRODUCTION

Les carbures d'hydrogène et surtout leurs dérivés halogénés (alcoylhalogènes) ⁽¹⁾ sont employés de plus en plus dans l'industrie, soit comme extincteurs d'incendies, soit comme dissolvants organiques, ou encore en médecine comme anesthésiques.

Ces substances plus ou moins volatiles sont toutes toxiques, et le séjour prolongé dans une atmosphère contenant même une quantité relativement faible de ces corps, peut provoquer des intoxications.

Il n'est pas rare de les constater chez les ouvriers qui manipulent ces corps dans des ateliers plus ou moins bien aérés.

A cause de l'importance qu'a pris, dans l'industrie, l'emploi des alcoylhalogènes et des carbures d'hydrogène, depuis longtemps de nombreux auteurs ont proposé différentes méthodes pour montrer leur présence et les doser, soit dans les organes, au point de vue criminologique ou médico-légal ; soit dans l'air, au point de vue de l'hygiène industrielle.

Les recherches de HARCOURT, FOHLEN, NICLOUX, et celles récentes de M. KOHN-ABREST, ont apporté à ce

(1) Nous désignerons arbitrairement par Alcoylhalogènes les Hydrocarbures halogénés de la série alyphatique.

sujet de grandes précisions. Ces dernières recherches nous ont amené à mettre au point une méthode qui permettra de déceler les traces infimes d'alcoylhalogènes et des carbures d'hydrogène, et même dans certains cas, de les identifier.

C'est au début de 1934 que nous fûmes chargé par notre Maître, M. KOHN-ABREST, de poursuivre systématiquement, suivant ses données, l'étude de la décomposition au rouge (pyrolyse) des alcoylhalogènes et des carbures d'hydrogène, afin de pouvoir mettre en évidence la présence de très petites quantités de ces substances, dans les organes et dans l'air, et autant que possible, les identifier.

Nos travaux ont été exécutés au Laboratoire de Toxicologie de la Préfecture de Police de Paris.

Nous sommes très heureux de trouver ici l'occasion d'assurer de toute notre gratitude M. KOHN-ABREST, Directeur du Laboratoire de Toxicologie, le collaborateur et successeur de Jules OGIER, qui nous a accueilli dans son Laboratoire avec la bienveillance qui lui est particulière.

L'enseignement de M. KOHN-ABREST au Laboratoire, ses initiatives et ses conceptions scientifiques, sa puissance de travail, les fruits de son expérience, enfin ses conseils et son appui se traduisant par une intervention personnelle continue dans tant de travaux dont il a pris moralement la charge, seront pour nous les meilleurs des guides.

Nous sommes fier d'avoir été reçu à ce foyer de Science qu'il dirige, si réputé dans le monde savant, et nous ressentons tout l'honneur d'y avoir travaillé pendant trois années sous sa direction.

Nous ne saurions manquer d'exprimer aussi tous nos remerciements :

A M. CAPUS, Chimiste au Laboratoire de Toxicologie, pour ses bons conseils ; ainsi qu'à M. RAMEL, manipulateur principal de première classe du Laboratoire, à l'extrême habileté et ingéniosité duquel nous devons d'excellentes leçons et qui a réalisé l'équipement en amiante de nos fours.

A M. EYRAUD, Secrétaire du Laboratoire et photographe technique, pour les schémas et les belles photographies des appareils qui ont servi à nos expériences.

Enfin, à MM. MOUSSERON et CHANTELAT.

Nous avons été également très heureux de rencontrer au Laboratoire de Toxicologie, M. le Professeur DOURIS (de Nancy), auquel nous adressons notre respectueux souvenir.

Nous n'oublions pas aussi d'adresser nos amitiés à M. JARDIN, qui prépare actuellement une thèse très intéressante dans ce même Laboratoire.

Nous remercions aussi Mlle MASCLEF, Secrétaire-dactylographe de M. KOHN-ABREST.

Enfin, la cordialité de tous les assistants, venus de tous les pays, et la sympathie des travailleurs ont contribué à rendre plus agréable notre séjour au Laboratoire de Toxicologie.

HISTORIQUE

Les accidents causés par les carbures d'hydrogène et certains de leurs dérivés halogénés (alcoylhalogènes) administrés comme anesthésiques dans les opérations chirurgicales, l'emploi de ces substances comme moyen de suicide ou dans un but criminel, leur rôle dans les intoxications professionnelles, ont mis les experts-chimistes à la recherche des méthodes de plus en plus simples et précises pour le dosage de ces substances.

Pendant longtemps, on ne s'est guère préoccupé que du dosage du *chloroforme*, l'un des termes de la série si variée des alcoylhalogènes.

Pour ce dosage de chloroforme, de nombreux auteurs ont préconisé l'emploi de la potasse alcoolique, afin de fixer le chloroforme, le saponifier et doser finalement le chlorure formé :



réaction classique de J.-B. Dumas, déjà employée par CHANCEL, PARMENTIER, etc... Ce procédé n'est pas spécifique et s'applique plus ou moins bien à d'autres dérivés chlorés du carbone.

HARCOURT (*Chimie Soc.*, t. 771899) fait barboter l'air à travers une solution de potasse alcoolique chaude et décompose aussi le chloroforme. NICLOUX (*Bull. Soc. Chimie*, t. XXXV, 1909, p. 326) fixe le chloroforme par barbotage assez lent de l'air (2 litres à l'heure environ) à travers de l'alcool à 95°,

dans un tube de Liebig. On fait passer la solution alcoolique dans un ballon, on rince à l'alcool et on complète par de l'alcool le volume à 60 centimètres cubes.

On traite ensuite par la potasse alcoolique à 10 % de KOH pure. Après 45 minutes à 1 heure d'ébullition au réfrigérant à reflux, le liquide refroidi est exactement naturalisé par de l'acide sulfurique en présence de phénolphtaléine d'abord assez concentré, puis 1/10 normal ; on titre le chlorure formé, en présence de chromate par le nitrate d'argent N/20 dont 1 cmc. correspond à 0 gr. 002 de chloroforme ; ce procédé donnerait 98 % du chloroforme dans l'air même s'il en existait 120 milligrammes par litre d'air.

Il est à noter que la potasse présente une action sur CHCl_3 plus nette et plus énergique que la soude ; on a essayé aussi le dosage du chloroforme par l'action de monosulfure de potassium (thèse de Pharmacie M. Louis DOMONT, 1891).

La condensation directe par refroidissement de l'air aspiré à travers un tube de Sommelet refroidi (-30°) peut donner de bons résultats.

Mais le meilleur moyen pour reconnaître la présence de chloroforme et même de le doser, consiste à utiliser la décomposition directe au rouge des vapeurs de ce corps (pyrolyse).

Cette méthode, déjà mentionnée par BERTHELOT (Traité pratique de l'analyse des gaz), fut utilisée par LALLEMAND, PERRIN et DUROY, par OGIER pour la recherche du chloroforme. M. KOHN-ABREST l'a reprise, perfectionnée et a eu l'idée de la généraliser en l'appliquant à la recherche de tous les dérivés organiques halogénés plus ou moins volatils.

Il importe d'ailleurs de noter que les procédés de recherche du chloroforme ou autres alcoylhalogènes

par fixation et de saponification au moyen de potasse ou de soude alcoolique sont longs et parfois incertains. C'est ainsi que pour le tétrachlorure de carbone, la saponification par la potasse alcoolique (éthylate de potasse) est très incomplète et n'atteint que 10 p. 100 environ du tétrachlorure. Elle donne de meilleurs résultats avec la potasse « amylique » surtout lorsqu'il s'agit de produits à point d'ébullition élevé.

Par contre, la *pyrolyse* est un moyen rapide et général pour transformer en acide *chlorhydrique* ou *bromhydrique* le chlore ou le brôme de la molécule alcoylhalogénée. Aussi paraît-il le moyen de choix ainsi que l'indique M. KOHN-ABREST, pour déceler les traces des composés suivants :

Bromure ou chlorure de méthyle, d'éthyle, Phosgène, Tétrachlorure de carbone, Trichloréthylène, Chloroforme, Pentachloréthylène, Tétrachloréthane, Bromacétone, Chloracétone, Dichlorobenzène, etc....

Pour appliquer cette méthode de pyrolyse (voir C. R. Ac. Sc., 1934, t. 199, p. 237), M. KOHN-ABREST entraîne les vapeurs par un courant d'air à travers un tube de quartz porté au rouge, décompose ainsi le produit et mise en évidence des produits de décomposition, notamment l'acide chlorhydrique.

Pour les recherches toxicologiques, M. KOHN-ABREST a joint à son appareil un ballon pouvant être chauffé au bain-marie vers $+90^{\circ}$, et dans lequel il introduit soit une partie du distillat des organes (1), soit un

(1) Les organes additionnés d'eau (900 cmc. par kilogramme d'organes) et d'acide tartrique (10 gr. par kilogramme d'organes) sont soumis à une distillation dans un ballon chauffé par un bain de chlorure de calcium.

Le distillat recueilli (750 cmc. par kilogramme d'organes) est subdivisé en deux parts. L'une, *a* (de 1/6*) est destinée à la recher-

échantillon de 50 grammes des organes eux-mêmes pulpés à froid et délayés dans 75 cmc. d'eau et 2 cmc. de solution saturée d'acide tartrique.

L'appareil KOHN-ABREST au complet sera décrit en détail page 80.

Pas plus que les procédés mettant en œuvre la saponification, la *pyrolyse* ne saurait être un moyen pour identifier le dérivé halogène ; cependant, on peut prévoir que, par un dosage très précis du *carbone* d'une part, et du *chlore* d'autre part, après *pyrolyse*, on arriverait à des rapports numériques caractéristiques de chaque corps, de la série des alcoylhalogènes.

Nous avons donc appliqué la méthode de M. KOHN-ABREST systématiquement à l'étude de la décomposition halogénée d'un certain nombre de corps mélangés en proportions variables à l'air, afin de déterminer rigoureusement la marche de la décomposition, et les rapports Cl/C caractéristiques de chaque corps étudié.

Nous précisons que cette étude pourra conduire non seulement à des applications analytiques nouvelles, mais qu'elles aura complété les données de chimie pure relative à la décomposition pyrogénée des alcoylhalogènes.

che directe des alcoylhalogènes et à cet effet, introduite dans le ballon de l'appareil Kohn-Abrest.

L'autre, *b* (5/6°) est employée aux recherches systématiques (Kohn-Abrest) des poisons volatils en général.

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

DONNEES ACQUISES PAR LA DECOMPOSITION PYROGENEE DES ALCOYLHALOGENES

Ce serait à partir de 250° que les vapeurs des dérivés halogénés des carbures d'hydrogène mélangés à l'air se décomposent.

Cette décomposition pyrogénée paraît *a priori* des plus complexes et doit se trouver influencée par de multiples facteurs : nature du dérivé, température, proportion dans l'air, état hygrométrique. L'oxygène et la vapeur d'eau toutefois apparaissent comme deux facteurs indépendants l'un de l'autre.

C'est ainsi que si nous considérons le *chloroforme*, on sait (OGIER-KOHN-ABREST) qu'à partir de 600°, ses vapeurs en faibles proportions dans l'air subissent une décomposition en acide carbonique et en gaz chlorhydrique, et pour laquelle l'*oxygène* et la *vapeur d'eau* semblent tous deux intervenir, suivant la réaction :

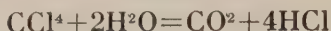


Par contre, lorsqu'il s'agit de la décomposition en CO^2 et HCl des autres dérivés halogénés des carbures,

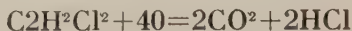
il se peut que seul l'oxygène, ou seule la vapeur d'eau interviennent.

Ainsi le montre la série très variée des réactions théoriques de décomposition en CO^2 et acide chlorhydrique concernant les dérivés alcoylhalogénés usuels :

- (1) Tétrachlorure de carbone :



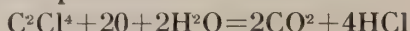
- (2) Ethylène dichloré :



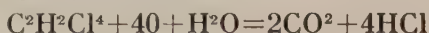
- (3) Ethylène trichloré :



- (4) Ethylène perchloré :



- (5) Ethane tétrachloré :

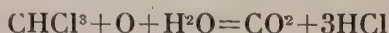


- (6) Ethane pentachloré :



Et rappelons-le :

- (7) Chloroforme :



D'autre part, on aurait :

- (8) Chlorure de méthyle :



- (9) Chlorure d'éthyle :



- (10) Bromure de méthyle :



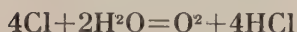
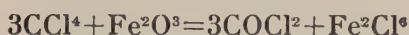
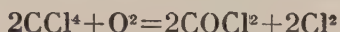
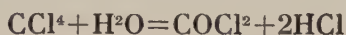
On conçoit que l'étude de chacune de ces décompositions est un problème des plus compliqués.

Il l'est d'autant plus que les travaux des différents auteurs qui nous ont précédé montrent que dans beaucoup de circonstances, il y a lieu de prévoir que

Point d'ébullition :

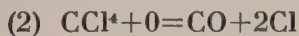
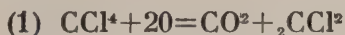
- (1) + 76° ; (2) + 55° ; (3) + 88° ; (4) + 121° ; (5) + 147° ;
(6) + 159° ; (7) + 61° ; (9) + 12° ; (10) + 4°.

la décomposition pyrogénée des dérivés halogénés des carbures d'hydrogène mélangés à l'air peut donner non seulement CO^2 et des hydracides, mais aussi de l'oxyde de carbone, du chlore (ou brôme) libre, du phosgène. C'est ainsi que J. FOHLEN ⁽¹⁾ décompose le tétrachlorure de carbone dans un tube métallique chauffé et trouve les réactions suivantes :



FOHLEN, d'autre part, en projetant dans une chambre de 28 m³ le tétrachlorure de carbone liquide sur une barre métallique chauffée au rouge, a constaté dans l'air de la pièce 168 millièmes de phosgène (COCl^2) du chlore et du gaz chlorhydrique.

Les expériences de M. KOHN-ABREST sur le tétrachlorure de carbone montrent que CCl^4 *en saturation dans l'air* ⁽¹⁾ se décompose vers 1.050° suivant ces deux réactions :



Il nous restait donc à rechercher sous quelles conditions et à quelles teneurs dans l'air la « pyrolyse » des alcoylhalogènes s'effectuait uniquement avec formation d'acide carbonique et d'hydracides, à partir de quelles teneurs de ces composés dans l'air leur pyrolyse donnait aussi de l'oxyde de carbone, du

(1) Technique moderne 1921, p. 35.

(1) Annales de Ch. An., 15 mai 1933.

chlore libre et du *phosgène*. Nos expériences ont porté sur les 4 composés les plus usuels :

Tétrachlorure de carbone, chloroforme ;

Trichloréthylène et tétrachloréthane ;

et pour lesquelles on trouvera la description des appareils et procédé dans le chapitre II suivant.

CHAPITRE II

ETUDE DE LA DECOMPOSITION AU ROUGE DES DERIVES HALOGENES MELANGES A L'AIR EN FAIBLE PROPORTION

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Sur les indications de M. KOHN-ABREST nous avons constitué les dispositifs suivants :

A est un flacon dans lequel se trouve le mélange à doser. — B est un barboteur de CLOEZ-KOHN-ABREST.

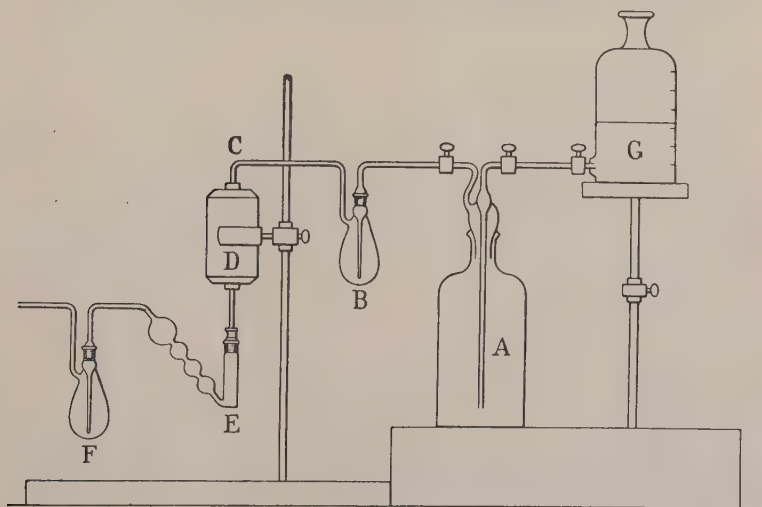


FIG. 1

— C est un tube de quartz coudé de 4 m/m de diamètre intérieur et de 25 centimètres de longueur.

Ce tube est chauffé sur 10 cm. de longueur à une température de 950° au moyen d'un four à résistance *D* (1). — *E* est un barboteur à boules relié directement au tube de quartz par un rodage. — *F* un autre CLOEZ identique à *B*. — *G* est un flacon gradué, qui nous sert comme fontaine à mercure pour déplacer le mélange.

DETAILS

TEMPÉRATURE DU FOUR.

Le four à résistance L'HOMME et ARGY est constitué par un élément de chauffage enveloppé d'une chemise en carton d'amiante et fixé à une tige pouvant glisser sur un support également mobile dans un plan vertical, c'est-à-dire pouvant s'incliner et se relever à volonté (montage RAMEL). Il est alimenté par un courant alternatif de 110 v. L'intensité du courant est : 1 amp. 5.

Ce four porté au rouge est chauffé à 950° à son milieu (température suffisante pour obtenir une décomposition complète des carbures d'hydrogènes et leurs dérivés halogénés) et 720° à 2 centimètres des extrémités. La température étant mesurée au moyen d'un pyromètre.

VITESSE DU DÉPLACEMENT.

La vitesse du déplacement a une très grande importance. Si la vitesse est très grande, les produits de décomposition : (HCl et CO^2) ne sont pas intégralement fixés par leurs réactifs absorbeurs respectifs : nitrate d'argent et la baryte.

(1) Lhomme et Argy.

Nous avons fait une série d'expériences en maintenant la température et la concentration du mélange à peu près constantes et en faisant varier la vitesse du déplacement nous avons constaté que le débit optimum est d'environ 1 litre en 45 minutes.

LE TUBE DE QUARTZ.

A) *Diamètre.* — Nous avons effectué avec M. KOHN-ABREST des expériences avec des tubes de différents diamètres ; même avec de fortes quantités de produit vaporisé (jusqu'à 100 milligrammes par litre d'air) nous avons obtenu d'aussi bons résultats avec un tube de 4 m/m qu'avec un tube de 12 m/m de diamètre intérieur et même plus. Les tubes de faible diamètre permettent d'éviter l'emploi des bouchons comme joints, puisqu'ils peuvent se relier bout à bout avec les autres tubulures de l'appareil.

D'autre part, un tube de faible diamètre diminue l'encombrement de l'ensemble, avantage non négligeable lorsqu'il faut faire des analyses sur place et en dehors du Laboratoire.

B) *Longueur.* — Quant à la longueur du tube, la partie portée au rouge est de 10 centimètres, et nous avons constaté également avec M. KOHN-ABREST que cette longueur est suffisante pour que le produit se décompose intégralement. La partie avant le four, c'est-à-dire la partie où arrive le mélange d'air et de vapeurs, peut être plus ou moins longue. Mais il importe qu'à la sortie du four, le tube soit aussi court que possible, 3 centimètres environ, afin qu'il reste suffisamment chaud ; autrement le gaz chlorhydrique se condense dans cette région, n'est pas entraîné au fond du barboteur et par suite échappe aux recherches.

POSITION DU FOUR.

Au cours de nos travaux, nous avons constaté avec M. KOHN-ABREST, que si le four est horizontal, le déplacement paraît se faire moins bien que s'il est vertical, et la condensation du gaz chlorhydrique est presque nulle dans ce dernier cas, notamment si la partie du tube de quartz sortant du four est suffisamment chaude.

BARBOTEURS.

Pour l'absorption de HCl par le nitrate d'argent, nous avons employé d'abord le tube de LIEBIG lorsque le four était horizontal. Avec ce barboteur, le barbotage du gaz n'est pas parfait. Nous avons essayé aussi le CLOEZ, et le barbotage n'est pas complet non plus ; de plus, s'il y a trop de chlorure d'argent, il est excessivement difficile de récupérer tout le précipité sans avoir des pertes parfois très importantes. Nous avons essayé également un barboteur vertical à boules, avec tube abducteur en quartz arrivant jusqu'au fond et plongeant dans la solution de nitrate d'argent ; le tube de quartz était relié au barboteur au moyen d'un bouchon de liège. Ce barboteur présentait deux inconvénients :

Imparfaite jonction du tube par le bouchon de liège ; adhérence d'une partie du précipité de chlorure d'argent à l'intérieur de l'extrémité du tube de quartz ; difficulté de récupérer la partie adhérente.

Aussi avons-nous modifié en conséquence le barboteur à boules et fait établir le modèle suivant qui ne présente aucun tube abducteur plongeant, ni de joint en liège. Ce barboteur est représenté ci-contre : à sa

partie supérieure, un bouchon en émeri rodé le relie directement au tube de quartz (fig. 2).

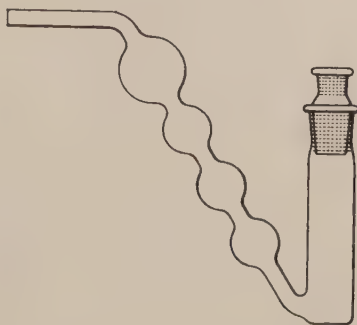


FIG. 2

Il présente 4 boules dont les 3 premières sont d'un diamètre de 15 m/m. et la quatrième 20 m/m. Dans ces conditions, on évite tout entraînement du dehors, de la solution de nitrate d'argent. Le barbotage est parfait, sans aucune perte pendant l'expérience, et la récupération de précipité du chlorure d'argent s'effectue intégralement par une manipulation très simple et très facile.

Pour l'absorption de l'acide carbonique par la baryte, nous avons essayé le barboteur CLOEZ modifié par M. KOHN-ABREST.

C'est un barboteur plat, de contenance à peu près de 20 cmc. Un tube mince plonge presque jusqu'au fond. L'absorption de l'acide carbonique par l'eau de baryte et ce barboteur est intégrale (fig. 3), à condition que le diamètre intérieur du tube de barbotage ne dépasse pas un millimètre, et que le débit horaire du courant d'air reste inférieur à 1 litre 1/2.

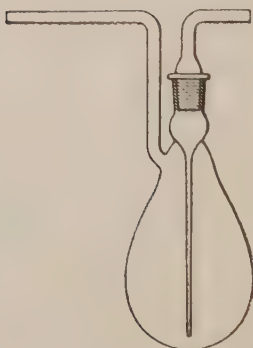


FIG. 3

PRÉPARATION DES MÉLANGES TITRÉS D'AIR ET DE VAPEURS A ÉTUDIER.

Lorsqu'il s'agit de constituer des mélanges à forte teneur d'alcoylhalogènes (quelques milligrammes par litre) nous pesons exactement le produit à étudier, dans une ampoule que nous fermons à la flamme. Nous l'introduisons dans un flacon dont nous connaissons le volume exact (1). Nous faisons le vide dans ce flacon et nous cassons l'ampoule ; le produit est volatilisé ; puis nous remplissons le flacon avec de l'air atmosphérique.

Lorsqu'il s'agit de préparer des mélanges à très faibles teneurs d'alcoylhalogènes, nous prélevons un volume déterminé d'un mélange à titre connu, et nous le diluons dans de l'air, en l'introduisant dans un flacon vide, que nous remplissons ensuite d'air.

Pour constituer des mélanges à très fortes teneurs, nous faisons passer, suivant la technique de M. KOHN-

(1) Flacon bouché à émeri, dont le bouchon est muni de tubulures à robinets (modèle du Laboratoire de Toxicologie).

ABREST, un courant d'air directement dans un Cloez contenant le produit, et préalablement pesé.

Ayant une dérivation pour de l'air pur, nous pouvons augmenter ou diminuer la quantité de l'air qui traverse le produit. Nous pesons exactement le flacon avant l'expérience, et avec un compteur ou un flacon aspirateur pour l'air aspiré, nous déterminons le titre de notre mélange (fig. 4).

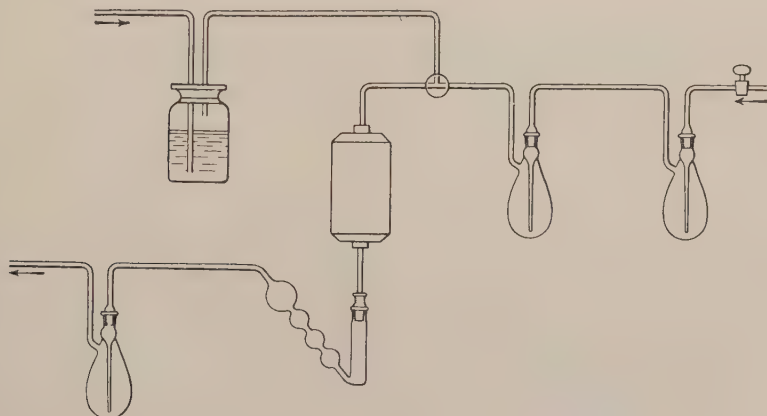


FIG. 4

Dans le cas où le produit est peu volatil, tel que le tétrachloréthane, nous maintenons le flacon de Cloez dans un bain d'eau tiède.

Ce dispositif et cette méthode permettent de déceler la présence de $1/40$ de milligramme des alcoyl-halogènes en 15 minutes environ, avec un passage à peu près d'un litre d'air seulement.

Dans certaines expériences où il importait de recueillir, pour les analyses, les gaz après leur passage à travers les barboteurs, nous avons disposé à l'extrémité de l'appareil un flacon vide à robinets et tout en déplaçant, d'une part, au moyen de mercure le mélange soumis à la pyrolyse, nous aspirons, d'autre part, après pyrolyse, les gaz déplacés dans le flacon à vide.

CHAPITRE III

DOSAGE DES PRODUITS DE DECOMPOSITION

ACIDE CARBONIQUE

Pour le dosage de l'acide carbonique, nous employons la méthode de M. KOHN-ABREST.

On ajoute après expérience à l'eau de baryte, deux gouttes de « Duplex » (mélange à parties égales de solution alcoolique à 1 p. % de phénolphthaléine et d'hélianthine). Puis on titre directement à l'acide nitrique N/8, en relevant les deux virages successifs et en provoquant au cours du titrage, un brassage par de l'air exempt de CO_2 , au moyen d'un tube coudé deux fois en angle droit et garni de potasse solide humectée, adapté lors de chaque brassage au goulot du barboteur. (Ce brassage étant alors réalisé de A par aspiration buccale. Le premier virage du rouge au jaune clair a lieu au moment où toute la baryte libre ($\text{Ba}(\text{OH})^2$) se trouve neutralisée ; le second virage du jaune au rose a lieu lorsque le carbonate de baryte se trouve à son tour décomposé (la teinte rose doit persister pendant au moins 30 secondes).

Pour donner plus de sensibilité au dosage, on peut d'abord neutraliser partiellement la baryte avec

HNO³ N/4 ou N/8 et finir avec NO³H N/16 et même N/32 (en employant une microburette).

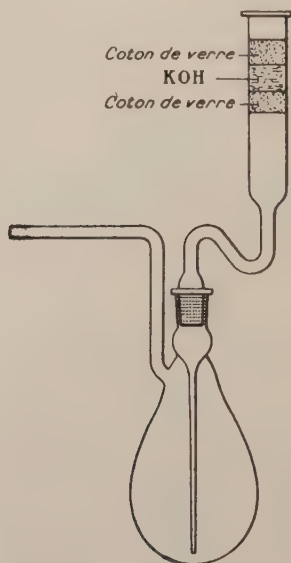


FIG. 5

Soit N en centimètres cubes le volume de NO³H N/8 nécessaire pour passer d'un virage à l'autre :

$$\text{CO}^2 = \text{N} \times 0,00275$$

$$\text{C} = \text{N} \times 0,00075$$

CORRECTION ET PRECAUTIONS SPECIALES

Toujours d'après M. KOHN-ABREST, la correction (soustractive de N) est le volume de liqueur nitrique nécessaire pour passer d'un virage à l'autre, dans 5 cmc. de l'eau de baryte, avant toute expérience, et en présence du réactif indicateur « Duplex » ci-dessus mentionné.

Pour les solutions de baryte n'ayant pas plus de 2 mois de date, cette correction (n) est en général de 0 cmc. 05 à 0 cmc. 10 d'acide nitrique N/8. Pour les solutions plus anciennes qui attaquent lentement le verre et se chargent de silicates solubles, la correction augmente lorsqu'elle dépasse $n=0,10$; il faut la remplacer par une eau de baryte fraîche (KOHN-ABREST).

Pour la préparation de l'eau de baryte, on suivra les prescriptions classiques : saturation à chaud d'eau par la baryte dans un grand ballon, au bain-marie, bouchage du flacon. Après 24 heures de refroidissement spontané, l'excès de baryte cristallise. On filtre rapidement et on conserve l'eau de baryte (teneur en baryte vers $20^{\circ}=4$ gr. 81) dans des flacons bien bouchés et à une température à peu près constante (18° à 20°). — M. KOHN-ABREST a indiqué également les précautions à prendre en cas de temps très froid pour éviter l'appauvrissement du réactif en baryte dissoute (par précipitation).

Le procédé de dosage de CO_2 de M. KOHN-ABREST ne convient plus, ainsi que lui-même l'a indiqué, au cas (très rare d'ailleurs) de la présence de fortes proportions d'hydrogène sulfuré dans l'air.

DOSAGE DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE

Nous avons employé trois méthodes :

- 1° Pesée de chlorure d'argent ;
- 2° Différence d'alcalinité d'eau de baryte, avant et après l'expérience ;
- 3° Evaluation de la teinte du sulfure d'argent obtenu après transformation de HCl en chlorure d'argent, et transformation de ce dernier en sulfure colloïdal.

1° PROCÉDÉ PAR PESÉE DE AgCl

Le précipité de chlorure d'argent recueilli dans le tube à boules est filtré, lavé à l'eau, calciné, légèrement traité après refroidissement par un peu d'eau régale, de nouveau calciné et pesé.

Soit P son poids en grammes :

$$\text{Cl} = P \times 0,2474$$

2° MÉTHODE PAR DIFFÉRENCE D'ALCALINITÉ D'EAU DE BARYTE

Cette méthode paraît d'autant plus séduisante, qu'elle permettrait de supprimer le barboteur à boules et d'opérer uniquement avec le flacon barboteur CLOEZ-KOHN-ABREST garni de 5 cm³ d'eau de baryte, dans laquelle on dosera à la fois :



Il suffit, à cet effet, de noter après le dosage habituel de CO² par double virage ci-dessus expliqué (p. 30) la diminution d'*alcalinité* de l'eau de baryte employée. A cet effet, on titre d'abord, en présence de « Duplex », l'alcalinité α de 5 cmc. d'eau de baryte pure comme témoin (volume de liqueur NO³H N/8 nécessaire pour produire le deuxième virage du jaune au rose), on retranche de cette alcalinité celle α' de 5 cmc. d'eau de baryte, employée pour l'expérience de pyrolyse et dans laquelle par conséquent on a dosé CO².

α' est également donnée par le volume de liqueur HNO³ N/8 nécessaire pour déterminer le deuxième virage (du jaune au rose).

Soit n en centimètres cubes d'acide nitrique N/8 :

$$\alpha - \alpha' = n$$

et Cl :

$$n \times 4,43 \text{ en milligrammes}$$

Mais ce procédé, comme d'ailleurs tous les autres procédés de dosage de HCl ne pourrait être employé qu'en absence de chlore libre. Ce dernier agit en effet sur le réactif indicateur et rend toutes déterminations impossibles.

Nous avons essayé de corriger cet inconvénient en ajoutant au préalable à l'eau de baryte des doses mesurées (aussi faibles que possible) d'hyposulfite de soude, ou mieux d'acide sulfureux. Mais ce procédé n'en reste pas moins très délicat.

Nous indiquerons, en lieu et place, dans quelles conditions il se produit du chlore libre dans la pyrolyse des alcoylhalogènes.

Nous avons essayé également de doser le chorure par la méthode de CHARPENTIER-VOLHARD dans la baryte après le dosage de l'acide carbonique. Ici, la coloration du « Duplex » gêne le virage de l'alun de fer et la fin du dosage n'est pas très nette, surtout s'il y a un peu de chlore libre et si on est obligé d'ajouter plusieurs gouttes du réactif indicateur.

3° EVALUATION PAR APPRÉCIATION DE LA TEINTE DE AgS

Ce procédé (établi par M. KOHN-ABREST, pour des dosages de *traces* d'acides halogénés) est le suivant :

Les traces de chlorure d'argent en suspension dans le réactif absorbant, solution de nitrate d'argent, sont recueillies sur filtre, qu'on lave avec de l'eau acidulée par de l'acide nitrique, puis par de l'eau distillée ; on verse sur le filtre à peu près 6 centimètres cubes d'eau ammoniacale au 1/3 pour dissoudre le chlorure d'argent recueilli ; on complète à 10 cmc. par de l'eau distillée ; on ajoute 1 cmc. d'une solution de gomme arabique, puis 10 gouttes d'une solution récente à 10 % de sulfure de sodium ou d'une solution d'hydrogène sulfuré fraîchement préparée et on

compare la teinte brune du sulfure d'argent à des étalons.

Ce procédé pourrait s'appliquer également au cas où on emploierait comme réactif absorbant de CO_2 et HCl uniquement l'eau de baryte.

Dans ce cas, on évaluerait, ainsi que le propose M. KOHN-ABREST, d'abord directement par des procédés optiques, le trouble de carbonate formé par l'acide carbonique, puis on acidulerait par l'acide nitrique, on ajouterait le nitrate d'argent et on poursuivrait la détermination de l'argent précipité à l'état de sulfure colloïdal comme ci-dessus (1 p. de AgCl correspond à 0,86 de Ag_2S).

M. KOHN-ABREST vient précisément de mettre au point avec M. JARDIN un procédé extrasensible et précis de dosage d'acide carbonique atmosphérique par fixation à l'eau de baryte et mesure du trouble au moyen d'une cellule photo-électrique.

RECHERCHE DES AUTRES PRODUITS DÉCOMPOSITION

CHLORE LIBRE

Pour cette recherche, nous avons employé comme réactif, une solution d'iodure de potassium à 2 % et pour le dosage, une solution d'hyposulfite de sodium N/100 pour de faibles proportions de produits vaporisés dans l'air.

Pour de fortes quantités (à partir de 25 mgr. par litre d'air, où la formation de chlore libre devient abondante, on doit employer une solution de KI plus concentrée et hyposulfite N/10).

Nous avons, dans certaines expériences préliminaires, recueilli directement les gaz de décomposition pyrogène dans un flacon vide en y introduisant la solution d'iodure de potassium.

Dans d'autres, nous avons fait passer ces gaz dans le barboteur à boules (voir p. 27) contenant 10 cmc. de solution d'iodure de potassium (à 2 %) et en dosant l'iode mis en liberté par le chlore, au moyen d'hyposulfite N/100. Nous indiquerons les résultats en lieu et place.

OXYDE DE CARBONE

Pour la recherche de l'oxyde de carbone nous avons employé la méthode au sang du Laboratoire de Toxicologie (OGIER-KOHN-ABREST modifiée par FLORENTIN et VAN DEN BERGUE).

Cette méthode consiste à recueillir l'air, à examiner dans un flacon à robinets du type représenté p. 21 à produire l'absorption de l'oxygène de cet air, au moyen d'une solution aqueuse d'hydrosulfite de sodium additionnée de lessive de soude ⁽¹⁾ qu'on introduit dans le flacon. On agite ensuite ce dernier à plusieurs reprises pendant quelques minutes. On déplace lentement l'air au moyen d'une fontaine à eau et on fait barboter cet air dans un tube de WINKLER modifié par OGIER et KOHN-ABREST, contenant 20 cmc. d'une solution de sang de porc (ou de cobaye) à 1 p. 100 ; de temps en temps, on prélève un peu de ce sang dans une petite cuve à faces parallèles qu'on examine au spectroscope.

On note le volume d'azote qu'il a fallu déplacer

(1) Par litre de gaz à examiner : 15 gr. d'hydrosulfite, 65 cmc. d'eau, 3 cmc. lessive de soude.

pour que la solution sanguine présente le spectre du sang oxycarboné (préexistence des deux bandes primitives, après addition d'une goutte de sulfhydrate d'ammoniaque). D'après ce volume, et selon une échelle empirique, on déduit la teneur en CO du gaz examiné.

Cette méthode est sensible jusqu'à 1/100.000 de CO dans l'air en volume (voir Précis de Toxicologie).

Dans nos expériences nous avons recueilli le gaz à examiner après la pyrolyse en mettant un flacon vide au bout du système, c'est-à-dire après le dernier Cloez F (fig. p. 21).

PHOSGENE

Pour sa recherche, nous avons soit recueilli directement les gaz de combustion dans un flacon vide d'air et de gaz et nous y avons ajouté de l'eau d'aniline ⁽¹⁾, puis agité. Dans ces conditions, le phosgène précipite à l'état de diphénylurée en longues aiguilles ⁽²⁾.

Dans d'autres expériences, nous n'avons effectué la recherche par l'eau d'aniline qu'après avoir absorbé au préalable HCl et CO² par notre procédé ordinaire.

DISPOSITIF POUR EXPERIENCES DE CONTROLE

Afin de vérifier l'intégralité de la pyrolyse par le dispositif décrit page 21 (fig. 1) et constitué, rappelons-le-, du tube de quartz chauffé dans le four Lhomme et Argy, du barboteur à boules et du barboteur Cloez-Kohn-Abrest, nous avons relié ce der-

(1) L'eau saturée d'aniline.

(2) Procédé de Kling et Schmutz. C. R. Ac. Sc. 1919, p. 773-779.

nier à un tube de quartz horizontal et chauffé ainsi dans un four identique au précédent.

Dans toutes nos expériences, nous avons constaté que le four n° 1 suffisait à la décomposition intégrale des vapeurs halogénées étudiées. On constate, en

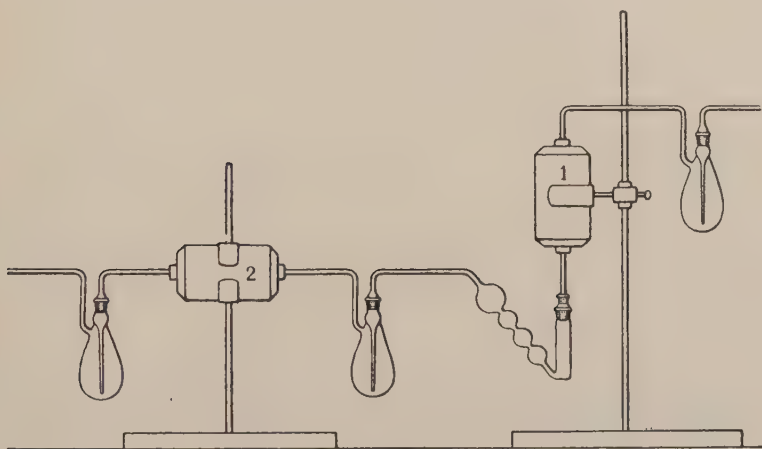


FIG. 6

effet, qu'aucun trouble ne se produit dans le barboteur (soit à nitrate d'argent, soit à baryte) placé après le deuxième four.

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

RESULTATS DES EXPERIENCES TETRACHLORURE DE CARBONE

Ainsi que nous l'avons indiqué dans le chapitre premier (voir p. 21), nous avons soumis à la pyrolyse dans des conditions précitées, les dérivés suivants :

Tétachlorure de carbone

Chloroforme

Trichloréthylène

Tétrachloréthane

Voici le tableau complet donnant la densité, point d'ébullition, toxicité relative et volatilité relative des hydrocarbures de la série aliphatique (1) :

	Formule	Densité	Point d'ébull.	Toxicité relative	Volatilité relative
Tétrachlorure de carbone ...	CCl_4	1,59	76	1,0	4,1
Ethylène perchloré.....	C^2Cl_4	1,61	121	1,6	1,0
Ethylène trichloré	C^2HCl^3	1,46	88	1,7	2,2
Ethylène dichloré.....	$\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^2$	1,28	55	1,7	5,8
Chloroforme	CH Cl^3	1,49	61	2,2	6,3
Ethane pentachloré	C^2HCl^5	1,67	159	6,2	0,17
Ethane tétrachloré	$\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^4$	1,60	147	9,1	0,2

(1) D'après KOHN-ABREST et LEHMANN, extrait du *Vade Mecum de l'Hygiéniste du travail*, Bureau International du Travail (Genève 1936).

TETRACHLORURE DE CARBONE

Le tétrachlorure de carbone CCl_4 est utilisé dans l'industrie comme dissolvant organique (caoutchouc, graisses, résines) et comme extincteur d'incendie (gaz pyrène).

Ce composé est le moins toxique de la série des dérivés chlorés des carbures d'hydrogène (voir p. 39) ; néanmoins ses emplois industriels provoquent parfois des cas d'intoxication.

L'étude complète de la décomposition de ce corps a été faite par M. KOHN-ABREST dont nous empruntons les données paraissant ici les plus intéressantes (*Annales de Chim. analyt.*, 15 mai 1933).

DOSES TOXIQUES ET SYMPTOMES

Un séjour très prolongé, ou quotidiennement répété pendant plusieurs heures dans des atmosphères contenant 8 à 15 milligrammes de tétrachlorure de carbone par litre d'air, est susceptible de déterminer, chez les sujets en mauvais état de santé, de l'intoxication chronique.

Des teneurs comprises entre 75 à 100 milligrammes par litre d'air peuvent déterminer en une à deux heures : agitation, convulsions, troubles digestifs, narcose. Donc, il faut éviter dans l'air des ateliers la présence de plus de 10 mgrs de tétrachlorure de carbone par litre.

Toutefois, on ne doit pas s'exagérer les dangers de l'inhalation des vapeurs au tétrachlorure de carbone, à doses même supérieures à 10 mgrs et comprises entre 10 et 50 mgrs. Elles sont surtout à craindre pour les sujets atteints de lésions ou tares viscérales (KOHN-ABREST, Travaux du Laboratoire de Toxicologie).

Les symptômes sont analogues à ceux que produisent les vapeurs de chloroforme, mais l'action est moins narcotique et plus irritante. Les symptômes les plus graves surviennent ensuite : ictère, néphrite ou pneumonie. Ils sont surtout à craindre chez les sujets prédisposés par des lésions organiques.

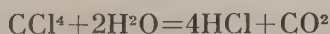
PROPRIETES

Le tétrachlorure de carbone est un liquide pratiquement incombustible, presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, à odeur vaguement chloroformique ; sa densité = 1,59, point d'ébullition : $+76^{\circ}$; à forte tension de vapeurs à $+20^{\circ}$: 65 m/m de mercure ; 1 litre d'air contient à saturation (16° et 760 m/m) ; 0 gr. 600 à 8° ; 0 gr. 500 à 27° ; 1 gr. de tétrachlorure de carbone (poids du litre de vapeurs : 7 gr. 1).

Il est susceptible à $+15^{\circ}$ de libérer en une heure 9 % de son poids de vapeurs (64 gr. de CCl_4 liquide dans une capsule, d=9 cm. 5, perdent 5 gr. 6 par évaporation spontanée à l'air en une heure à $+15^{\circ}$). Il en résulte que la manipulation du tétrachlorure de carbone dans un local suffisamment ventilé, ou même le simple fait de l'y exposer en vase ouvert, peut entraîner à la longue des risques d'intoxication.

DECOMPOSITION DU CCl_4 PAR LA CHALEUR

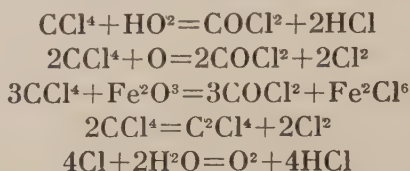
On sait qu'à partir de 250° la chaleur humide le décompose théoriquement suivant l'équation :



Mais, en réalité, rappelons-le (voir p. 19), d'après les auteurs qui ont étudié cette question, il se pro-

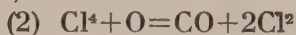
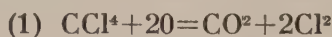
duirait également du phosgène, du chlore et de l'oxyde de carbone.

D'après J. FOHLEN notamment, la décomposition dans un tube métallique chauffé donne :



FOHLEN, d'autre part, en projetant dans une chambre de 28 m³ le tétrachlorure de carbone liquide sur une barre métallique chauffée au rouge, a constaté dans l'air de la pièce 168 milligrammes de phosgène, du chlore et du gaz chlorhydrique (25 millionièmes de phosgène tuent un homme en une demi-heure).

Nous avons également déjà indiqué (p. 19) que M. KOHN-ABREST a trouvé que le tétrachlorure de carbone en saturation dans l'air (ce qui représente vers 20°, 600 à 700 milligrammes de tétrachlorure de carbone par litre de mélange gazeux), se décomposerait au rouge suivant les deux réactions :



environ les 4/5 de CCl⁴ suivant (1)

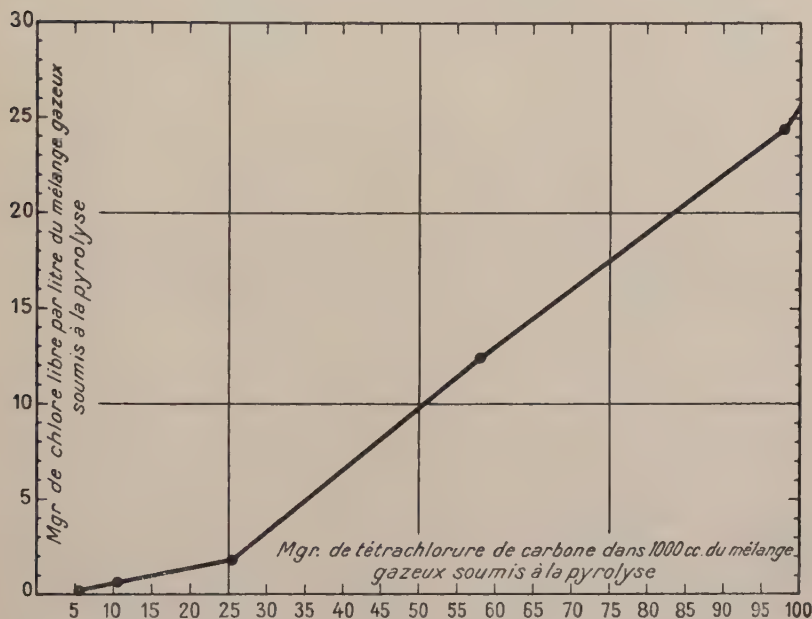
et 1/5 de Cl⁴ suivant (2).

Oxyde de carbone. — Nous avons soumis à la pyrolyse une vingtaine de mélanges de CCl⁴ et d'air contenant de 3 à 100 milligr. de tétrachlorure de carbone, nous avons décelé que des traces d'oxyde de carbone (voir tableau p. 45). Quant au chlore libre, il s'en forme constamment, mais en traces extrêmement faibles, lorsque la teneur de l'air du tétrachlorure est inférieure à 10 milligrammes (voir tableau p. 45).

Chlore libre. — Voici le graphique de la formation

de chlore libre dans les expériences où nous avons recueilli le gaz après pyrolyse directement dans le barboteur à boules contenant de l'iodure de potassium. Nous relient les points simplement par une droite.

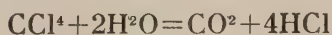
FORMATION DU CHLORE LIBRE DANS LA PYROLYSE A 950°
DU TÉTRACHLORURE DE CARBONE DILUÉ DANS L'AIR



D'autre part, les expériences de contrôle effectuées avec le système à double four, nous ont démontré que la totalité du tétrachlorure de carbone était bien décomposée.

Il résulte donc de ces nombreuses et délicates expériences que la pyrolyse du tétrachlorure de carbone en faibles proportions dans l'air (inférieures à

10 mgrs), doit s'effectuer au rouge uniquement suivant l'équation :



VERIFICATION EXPERIMENTALE

Il semblait donc évident dans ces conditions que le dosage du carbone (à l'état de CO_2) et du chlore (à l'état de HCl) dans les produits de décomposition devaient conduire au rapport Cl/C théorique qui pour CCl_4 est de 11,83.

Or, en réalité, nous avons rencontré de grandes difficultés pour doser intégralement et rigoureusement le carbone et le chlore (combiné).

Voici d'ailleurs le tableau complet des résultats de nos expériences effectuées en appliquant indistinctement différentes méthodes pour le dosage du chlore :

Tableau I : TÉTRACHLORURE DE CARBONE

Quantité de C Cl ⁴ par litre d'air en milligrammes	Volume en centimètres cubes du mélange ga- zeux soumis à la pyrolyse.	Durée de l'expérience	Carbone dosé après pyrolyse à l'état de CO ₂ C (en milligr.)	Carbone dosé après pyrolyse à l'état de CO (en milligr.)	Carbone total dosé	Chlore dosé après pyrolyse à l'état de HCl. (en milligr.)	Chlore dosé après pyrolyse à l'état de Cl libre (en milligr.)	Chlore total dosé en milligr.)	Rapport Cl/C trouvé	Rapport Cl/C théorique	Procédé employé pour le dosage du chlore à l'état de H Cl
0,0718	4000	3 h.	—	—	—	—	—	0,34	—	11 83	Colorimétrique
0,143	»	»	—	—	—	—	—	0,49	—	»	»
1,728	—	—	0,206	—	—	—	—	0,852	—	»	Volumétrique
3,1	1500	1 h 15	0,367	—	0,367	4,23	—	4,23	11,5	»	Pesée
4,0	1000	45 m	0,375	—	0,375	4,38	—	4,38	11,67	»	»
5,33	1100	55 m	0,337	0	0,337	3,711	0,177	3,888	11,81	»	»
5,4	1000	45 m	0,307	—	0,307	3,22	—	3,22	10,48	»	»
5,76	640	40 m	0,3	0	0,3	3,55	traces	3,55	11,83	»	Volumétrique
5,76	640	40 m	0,3	0	0,3	2,9	traces	2,9	9,6	»	Différence d'alcalinité
10,0	400	25 m	0,37	traces	0,37	4,082	traces	4,082	11,1	»	Volumétrique
10,0	»	»	0,37	traces	0,37	4,2	traces	4,2	11,4	»	Différence d'alcalinité
11,12	550	30 m	0,375	0	0,375	3,884	0,355	4,239	11,3	»	Pesée
15,6	350	20 m	0,525	0,02	0,545	6,257	0,21	6,067	11,13	»	Volumétrique
15,6	»	»	0,525	0,02	0,545	6,2	0,21	6,41	11,76	»	Différence d'alcalinité
26,14	400	25 m	0,75	0,21	0,96	11,182	0,142	11,324	11,79	»	Volumétrique
26,14	»	»	0,75	0,21	0,96	11,296	0,142	11,438	11,91	»	Différence d'alcalinité
26,57	800	35 m	1,605	0,026	1,631	17,887	1,420	19,307	11,33	»	Pesée
35,25	500	25 m	1,126	traces	1,122	13,33	—	13,33	11,8	»	»
58,3	»	»	2,662	0,039	2,701	28,622	6,212	34,834	15,1	»	»
98,2	»	»	3,526	0,046	3,572	41,211	12,78	53,991	15,11	»	»
100	250	15 m	2,011	0,089	2,1	22,538	6,437	28,975	13,8	»	»

Si de l'ensemble de nos expériences, au cours desquelles tous les perfectionnements de notre outillage ont été apportés progressivement, nous ne tenons compte définitivement que de celles où le chlore à l'état de HCl a été dosé *par pesée*, après avoir été

absorbé à l'aide du barboteur à boules perfectionné décrit (p. 25).

Voici ces résultats qui nous paraissent devoir être retenus :

Tableau II. TETRACHLORURE DE CARBONE

Quantité de C. Cl_4 par litre d'air en milligrammes	Volume en centimètres cubes du mélange ga- zeux soumis à la pyrolyse.	Durée de l'expérience	Carbone dosé après pyrolyse à l'état de CO_2 (en milligr.)	Carbone dosé après pyrolyse à l'état de CO (en milligr.)	Carbone total dosé	Chlore dosé après pyrolyse à l'état de Hcl. (en milligr.)	Chlore dosé après pyrolyse à l'état de Cl libre (en milligr.)	Chlore total dosé en milligr.)	Rapport Cl/C trouvé
3,1	1500	1 h. 14	0,367	—	0,367	4,23	—	4,23	11,5
4	1000	45 m	0,375	—	0,375	4,38	—	4,38	11,67
5,33	1100	55 m	0,337	0	0,337	3,711	0,177	3,888	11,81
5,4	1000	45 m	0,307	—	0,307	3,22	—	3,22	10,48
11,12	550	30 m	0,375	0	0,375	3,884	0,355	4,239	11,3
26,57	800	35 m	1,605	0,026	1,631	17,887	1,42	19,307	11,33
35,25	500	25 m	1,126	traces	1,122	13,33	—	13,33	11,8
58,3	»	»	2,662	0,039	2,701	28,622	6,212	34,834	15,1
98,2	»	»	3,526	0,049	3,572	41,211	12,78	53,991	15,11
100	259	15 m	2,011	0,089	2,1	22,538	6,437	28,975	13,8

On ne retrouve une valeur R (rapport Cl/C) se rapprochant de la valeur théorique : $R=11,83$ que dans 6 expériences sur 10.

CHAPITRE II

RESULTATS DES EXPERIENCES (suite) CHLOROFORME

L'importance de la recherche du chloroforme CHCl_3 tant au point de vue chimico-légal qu'au point de vue de l'hygiène industrielle justifie une étude particulièrement poussée de sa pyrolyse. Rappelons quelques propriétés :

C'est un liquide incolore, très mobile, très réfringent, odeur agréable, saveur brûlante et un peu sucrée. Il bout à $+60^{\circ}8$. Sa densité est 1,498 à $+12^{\circ}$. La densité de vapeurs du chloroforme (ramené à 0° et 760 m/m) est de 4,21 et par suite le poids du litre du chloroforme gazeux est de 5 gr. 45.

La tension de vapeur est considérable : 1 litre d'air saturé de vapeur de chloroforme en contient environ 1 gr. à $+20^{\circ}$, 2 grs vers $+30^{\circ}$. Par suite, 1 litre d'air saturé de chloroforme à $+20^{\circ}$ contiendra 200 cmc., soit 20 % de chloroforme.

Il est très peu soluble dans l'eau. Il se dissout dans l'alcool et dans l'éther. Il brûle difficilement en produisant de l'acide chlorhydrique.

Il est neutre au papier de tournesol.

Abandonné à l'air humide et à la lumière le chloroforme s'altère et forme de l'oxychlorure de carbone ou phosgène COCl_2 , gaz absolument irrespirable : le

chloroforme ainsi altéré ne peut pas être employé pour les usages anesthésiques.

Le chloroforme altéré se reconnaît facilement à son odeur asphyxiante ; il précipite par le nitrate d'argent, répand des fumées blanches quand on approche du flacon une baguette trempée dans l'ammoniaque.

Le produit pur ne doit présenter aucun de ces caractères ; il ne doit pas se troubler quand on le refroidit, ni quand on l'agite avec de l'eau ; il ne doit pas colorer en présence de l'acide sulfurique concentré, même après quelque temps (ce qui prouve l'absence d'alcools supérieurs et d'hydro-carbures) ; la potasse caustique à chaud ne le colore point ; enfin l'addition d'une trace de fuschine solide ne lui communique aucune coloration (absence d'alcool).

DOSE TOXIQUE.

La dose toxique par ingestion est très mal définie. Elle dépend surtout de la rapidité de l'élimination du chloroforme par les vomissements. On a vu des adultes ne pas succomber à la suite de l'ingestion de 60 grammes et plus.

Quant à la dose toxique du chloroforme introduit en vapeur dans les voies respiratoires, les expériences de PERRIN, LALLEMAND et DUROY montrent qu'un chien peut séjourner dans une atmosphère renfermant en volume 4 p. 100 de vapeurs chloroformiques (soit 210 milligr. par litre d'air). Mais que cette dose ne peut être dépassée.

Pour obtenir sur le chien une action purement anesthésique, il faut environ 168 milligrammes de chloroforme par litre.

Paul BERT avait fixé les doses anesthésiques pour l'homme à 80 milligrammes par litre et les doses

toxiques à 200 milligrammes. Pour les femmes et les enfants, à 60 milligrammes.

Donc, la dose anesthésique est comprise entre 60 et 80 milligrammes par litre d'air.

INTOXICATION CHRONIQUE

Au point de vue de l'hygiène industrielle, il est intéressant de connaître la dose du chloroforme dans l'air qui peut provoquer des intoxication chroniques après un séjour plus ou moins long.

On considère en général qu'une atmosphère contenant plus de 10 milligrammes de chloroforme par litre est très nuisible pour un séjour quotidien de 6 à 8 heures pendant 15 jours.

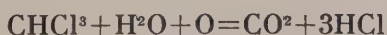
D'après M. KOHN-ABREST, une teneur de 1 à 2 milligrammes de chloroforme par litre d'air n'est pas indifférente au bout de quelques mois.

La toxicité relative du chloroforme par rapport aux autres dérivés halogénés des carbures d'hydrogène est la suivante, en prenant comme base de toxicité celle du tétrachlorure de carbone (LEHMANN, *Arch. f. Hyg.*, 1911, 6, 72, pp. 1 à 60) (voir p. 39).

Tétrachlorure de carbone ...	1,0
Ethylène trichloré	1,9
Chloroforme	2,5
Ethane tétrachloré	11,8

Les travaux de LUDGER, LALLEMAND, PERRIN et DUROY montrent que le chloroforme se fixe surtout dans le cerveau et le foie.

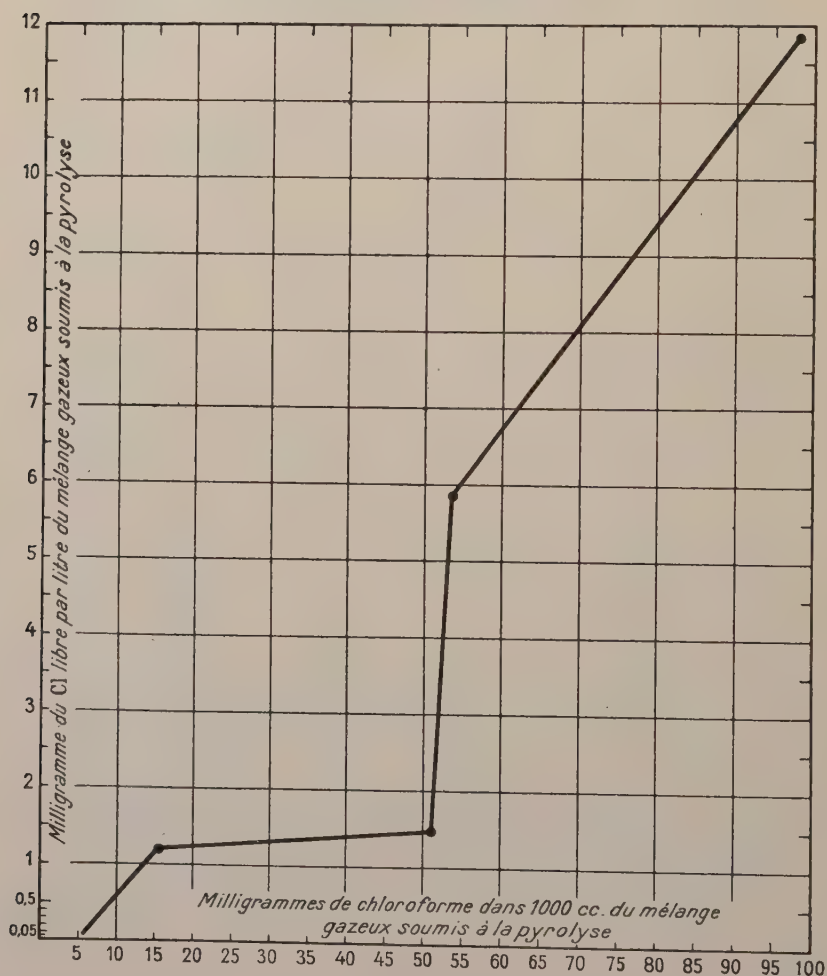
Nous avons indiqué (p. 17) que la décomposition par la chaleur humide devait s'effectuer suivant la réaction suivante :



Voici les résultats de nos expériences effectuées dans les mêmes conditions que les essais de décomposition du tétrachlorure de carbone (voir page 22).

Voici le graphique exprimant le chlore libre dans les produits de décomposition (nous relions les points par une simple droite) :

FORMATION DU CHLORE LIBRE DANS LA PYROLYSE A 950°
DU CHLOROFORME DILUÉ DANS L'AIR



Voici le tableau complet des résultats de nos expériences :

Tableau III. — CHLOROFORME

Quantité de CHCl_3 par litre d'air en milligrammes	Volume en centimètres cubes du mélange gazeux soumis à pyrolyse	Durée de l'expérience	Carbone dosé après pyrolyse à l'état de CO_2 (en milligr.)	Carbone dosé après pyrolyse à l'état de CO (en milligr.)	Carbone total dosé	Chlore dosé après pyrolyse à l'état de HCl (en milligr.)	Chlore dosé après pyrolyse à l'état de Cl libre (en milligr.)	Chlore total dose (en milligr.)	Rapport Cl/C trouvé	Rapport Cl/C théorique	Procédé employé pour le dosage du chlore à l'état de HCl
0,015	4000	3 h.	—	—	—	—	—	0,2	—	8,87	Colorimétrique.
0,03	4000	3 h.	—	—	0,09	—	—	0,25	—	—	»
0,081	4000	3 h.	—	—	0,093	—	—	0,24	—	—	»
1	1000	45 m	—	—	0,187	—	—	0,25	—	—	»
1	1000	45 m	—	—	0,3	—	—	0,25	—	—	»
1	1000	45 m	—	—	0,225	—	—	0,6	—	—	»
1	1000	45 m	—	—	0,14	—	—	0,8	—	—	»
1,16	1000	45 m	—	—	0,15	—	—	0,8	—	—	»
1,16	1000	45 m	—	—	0,15	—	—	0,665	4,4	—	Différence d'alcalinité
3,16	550	40 m	0,187	0,018	0,205	2,116	—	2,116	10,3	—	Volumétrique
3,16	450	30 m	0,15	0	0,15	1,271	—	1,271	8,4	—	»
3,7	1000	45 m	0,30	—	0,30	2,550	0,053	2,603	8,67	—	Pesée
4	1000	45 m	0,487	—	0,487	3,81	—	3,81	7,82	—	»
4,48	1000	45 m	0,45	—	0,45	3,933	—	3,933	8,74	—	»
4,48	1000	45 m	0,337	—	0,337	2,944	—	2,944	8,72	—	»
5	750	35 m	0,41	—	0,41	2,82	—	2,82	6,87	—	»
5,28	750	35 m	0,34	0	0,34	2,691	—	2,691	7,9	—	Volumétrique
5,28	750	35 m	0,34	0	0,34	3,101	—	3,101	9,1	—	Différence d'alcalinité
5,6	820	40 m	0,412	—	0,412	3,88	—	3,88	9,4	—	Pesée
5,95	450	25 m	2,94	0,046	0,38	2,91	—	2,91	7,5	—	»
5,95	450	25 m	0,37	0	0,37	2,91	—	2,91	7,7	—	»
6,6	500	25 m	0,71	—	0,71	5,8	—	5,8	8,25	—	Pesée
6,6	500	25 m	0,525	—	0,525	3,4	—	3,4	6,53	—	»
6,6	500	25 m	0,71	—	0,71	5,3	—	5,3	7,4	—	Différence d'alcalinité
6,6	500	25 m	0,525	—	0,525	4,25	—	4,26	8,1	—	Volumétrique
6,6	500	25 m	0,525	—	0,525	3,77	—	3,77	7,1	—	Différence d'alcalinité
7,63	400	20 m	0,262	0,025	0,287	2,97	—	2,97	10,3	—	Volumétrique
9,53	500	25 m	0,525	—	0,525	3,884	—	3,884	7,46	—	Pesée
9,53	800	35 m	0,862	—	0,862	7,1	—	7,1	8,25	—	»
10	1000	45 m	0,787	—	0,787	6,75	—	6,75	8,57	—	»
10	500	25 m	0,525	—	0,525	4,26	—	4,26	8,11	—	»
13,1	500	25 m	0,563	—	0,563	4,95	traces	4,95	8,79	—	»
15,17	500	25 m	0,675	0,021	0,696	5,70	0,6	6,39	9,1	—	Volumétrique
15,17	500	25 m	0,675	0,021	0,696	5,85	0,6	6,42	9,2	—	Différence d'alcalinité
21	750	35 m	1,31	0,089	1,4	14,2	—	14,2	10,2	—	Volumétrique
40	500	25 m	1,2	—	1,2	12,9	—	12,9	10,7	—	Pesée
51,3	500	25 m	1,84	0	1,84	15,47	0,745	16,215	8,6	—	Volumétrique
51,3	500	25 m	1,84	0	1,84	15,5	0,745	16,245	8,6	—	Différence d'alcalinité
53,44	200	15 m	0,825	0,0894	0,9144	9,005	1,171	10,176	11,1	—	Pesée
98,4	300	20 m	2,437	0,0894	2,526	23,973	3,55	27,523	11,07	—	»

Du tableau général précédent, nous extrayons les données concernant les expériences effectuées avec le maximum de garantie de précision (chlore par pesée, etc.) et obtenons ainsi un tableau très succinct (Tab. IV) :

Tableau IV. — CHLOROFORME

Quantité de CHCl_3 par litre d'air en milligrammes	Volume en cent. cubes du mélange gazeux soumis à la pyrolyse.	Durée de l'expérience	Carbone dosé après pyrolyse à l'état de CO_2 (en milligr.)	Carbone dosé après pyrolyse à l'état de CO (en milligr.)	Carbone total dosé	Chlore dosé après pyrolyse à l'état de HCl (en milligr.)	Chlore dosé après pyrolyse à l'état de Cl libre (en milligr.)	Chlore total dose (en milligr.)	Rapport Cl/C trouvé
3,7	1000	45 m	0,30	—	0,30	2,55	0,053	2,603	8,67
4	1000	45 m	0,487	—	0,487	3,81	—	3,81	7,82
4,48	»	»	0,45	—	0,45	3,993	—	3,933	8,74
4,48	»	»	0,337	—	0,337	2,944	—	2,944	8,72
5	750	35 m	0,41	—	0,41	2,82	—	2,82	6,87
5,6	820	40 m	0,412	—	0,412	3,88	—	3,88	9,4
6,6	500	25 m	0,71	—	0,71	5,8	—	5,8	8,25
6,6	500	25 m	0,525	—	0,525	3,4	—	3,4	6,53
9,53	500	25 m	0,525	—	0,525	3,884	—	3,884	7,46
9,53	800	35 m	0,862	—	0,862	7,1	—	7,1	8,25
10	1000	45 m	0,787	—	0,787	6,75	—	6,75	8,57
10	500	25 m	0,525	—	0,525	4,26	—	4,26	8,11
13,1	500	25 m	0,563	—	0,563	4,95	traces	4,95	8,79
40	500	25 m	1,2	—	1,2	12,9	—	12,9	10,7
53,44	200	15 m	0,825	0,0894	0,7144	9,005	1,171	10,176	11,1
98,4	300	20 m	2,437	0,0894	2,526	23,973	3,55	27,523	11,07

Il laisse apparaître de nombreux écarts puisque le rapport $R = \text{Cl/C}$ varie entre 6,53 et 11,1, alors que la valeur théorique est $R = 8,87$.

Nous avons longuement, mais inutilement, recherché les causes de ces écarts — en ce qui concerne le chloroforme — ; nous discuterons, dans un chapitre spécial, les résultats concernant non seulement le chloroforme mais aussi les autres alcoylhalogènes étudiés.

CHAPITRE III

RESULTATS DES EXPERIENCES (suite) TETRACHLORETHANE

DOSE TOXIQUE

Ce composé est le plus toxique de tous les alcoyl-halogènes. Sa toxicité par rapport à celle du tétrachlorure de carbone, pris comme base, est 11,8 (LEHMANN) (voir p. 39).

Ses vapeurs sont 4 fois plus toxiques que celles du chloroforme ; par conséquent, une atmosphère contenant quelques milligrammes par litre peut causer des intoxications chroniques chez un sujet en mauvais état de santé, séjournant plusieurs heures par jour dans cette atmosphère.

Toutefois, en raison de sa volatilité relativement faible (p. E : 147°) les dangers de sa manipulation sont moins grands qu'on ne pourrait le craindre ; néanmoins, son évaporation est suffisamment active, pour rendre les atmosphères dangereuses (voir KOHN-ABREST, Traité de Chimie toxicologique, t. 1, p. 386).

PROPRIETES

Le tétrachloréthane ou éthane tétrachloré $C_2H_2Cl_4$ est un liquide insoluble dans l'eau, soluble dans l'al-

cool ; la potasse alcoolique le décompose partiellement en formant du chlorure de potassium.

L'air l'attaque plus ou moins à la longue en donnant des vapeurs chlorhydriques. Sa densité est de 1,60 ; il bout à 147°.

Il dissout l'acétate de cellulose et à ce titre a été employé pour la fabrication des vernis, de colles spéciales, d'enduits protecteurs et des perles artificielles ; et pour extraction de nombreux principes végétaux, et dissolvant des graisses.

Le rapport théorique de Cl/C pour le tétrachloréthane est de 5,91.

Voici le graphique de la formation du chlore libre (nous relierons les points par une simple droite) et le tableau des résultats de toutes nos expériences concernant le tétrachloréthane (Tab. V) :

FORMATION DU CHLORE LIBRE DANS LA PYROLYSE A 950°
DU TÉTRACHLORÉTHANE DILUÉ DANS L'AIR

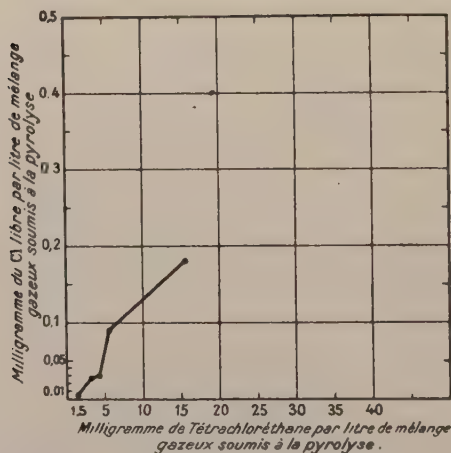
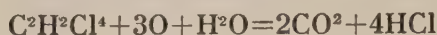


Tableau V. TETRACHLORETHANE

Quantité de $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ par litre d'air en milligrammes	Volume en cent. cubes du mélange gazeux soumis à la pyrolyse.	Durée de l'expérience	Carbone dosé après pyrolyse à l'état de CO_2 (en milligr.)	Carbone dosé après pyrolyse à l'état de CO (en milligr.)	Carbone total dosé	Chlore dosé après pyrolyse à l'état de HCl (en milligr.)	Chlore dosé après pyrolyse à l'état de Cl libre (en milligr.)	Chlore total dosé (en milligr.)	Rapport Cl/C trouvé	Rapport Cl/C théorique	Procédé employé pour le dosage du chlore à l'état de HCl
0,039	4000	3 h.	—	—	—	—	—	0,17	—	5,91	Colorimétrique
0,079	4000	3 h.	—	—	—	—	—	0,2	—	»	»
0,12	4000	3 h.	—	—	0,15	—	—	0,346	—	»	»
1,177	1000	45 m	—	—	0,135	—	—	1,0	7,4	»	Volumétrique
1,5	1000	45 m	—	—	—	—	—	0,0177	—	»	»
3	»	»	—	—	—	—	—	0,0355	—	»	»
3,16	»	»	0,15	0	0,15	0,886	—	0,886	5,9	»	»
3,19	»	»	0,187	0	0,187	1,0	—	1,0	5,37	»	»
3,26	1300	1 h 10	0,637	—	0,637	2,730	—	2,730	4,28	»	Pesée
3,60	1000	45 m	0,450	—	0,450	1,735	—	1,735	3,85	»	»
3,60	300	20 m	0,15	—	0,15	0,71	—	0,71	4,73	»	»
3,69	1500	1 h 20	0,780	—	0,780	3,81	—	3,81	4,88	»	»
3,75	1000	45 m	0,585	—	0,585	1,830	0,053	1,9	3,2	»	»
4	1000	45 m	0,465	—	0,465	2,25	—	2,25	4,83	»	»
4,35	1000	45 m	0,69	—	0,69	2,523	0,0355	2,558	3,7	»	»
4,63	900	40 m	0,562	0	0,562	4,18	—	4,18	7,4	»	»
4,83	1000	45 m	0,547	—	0,547	2,548	—	2,548	4,6	»	»
4,85	»	»	0,367	—	0,367	1,163	0,0355	1,198	3,24	»	»
4,56	»	»	0,577	—	0,577	2,45	—	2,556	4,4	»	»
5,11	1200	1 h.	0,675	0	0,675	3,91	—	3,91	5,79	»	»
5,36	1000	45 m	0,525	0	0,325	2,375	0,0887	2,464	4,6	»	»
5,40	1000	45 m	0,495	0	0,495	2,771	0,0355	2,806	5,66	»	»
5,42	400	25 m	0,225	0	0,225	1,42	—	1,42	6,30	»	Volumétrique
5,42	400	25 m	0,225	0	0,225	1,55	—	1,55	6,88	»	Différence d'alcalinité
5,42	600	35 m	0,262	0,02	0,282	1,77	—	1,77	6,1	»	»
6,95	1000	45 m	0,367	—	0,367	1,98	traces	1,98	5,39	»	Pesée
7,8	300	15 m	0,338	0,025	0,363	2,726	—	2,726	7,5	»	»
7,8	»	»	0,338	0,025	0,363	2,668	—	2,658	7,3	»	Différence d'alcalinité
8,13	700	35 m	0,592	0	0,592	3,538	—	3,538	5,9	»	Pesée
9,53	500	25 m	0,525	—	0,525	3,884	—	3,884	7,3	»	»
9,86	500	25 m	0,487	0	0,487	2,13	—	2,13	4,37	»	Volumétrique
9,86	»	»	0,487	0	0,487	3,212	—	3,212	6,59	»	Différence d'alcalinité
9,9	»	»	0,863	0	0,863	6,0	—	6,0	6,9	»	Volumétrique
9,9	»	»	0,863	0	0,863	5,54	—	5,54	6,4	»	Différence d'alcalinité
15,76	1000	45 m	1,425	—	1,425	7,694	0,177	7,87	5,52	»	Pesée

Ces expériences montrent que nous avons rencontré également les plus grandes difficultés dans la vérification de la décomposition suivant la réaction :



Même si nous ne tenons compte que des expériences donnant le maximum de précision (chlore dosé par pesée, etc.), nous sommes loin d'avoir eu des résultats suffisamment probants.

Voici d'ailleurs des résultats des expériences où le chlore a été dosé par la méthode gravimétrique (Tableau VI) :

Tableau VI. TETRACHLORETHANE

Quantité de $\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^4$ par litre d'air en milligrammes	Volume en cent. cubes du mélange gazeux soumis à la pyrolyse.	Durée de l'expérience	Carbone dosé après pyrolyse à l'état de CO^2 (en milligr.)	Carbone dosé après pyrolyse à l'état de CO (en milligr.)	Carbone total dosé	Chlore dosé après pyrolyse à l'état de Hcl. (en milligr.)	Chlore dosé après pyrolyse à l'état de Cl libre (en milligr.)	Chlore total dosé en milligr.)	Rapport Cl/C trouvé
3,26	1300	1 h. 30	0,4637	—	0,637	2,730	—	2,730	4,28
3,60	1000	45	0,450	—	0,450	1,735	—	1,735	3,85
3,69	1500	1 h. 20	0,780	—	0,780	3,81	—	3,81	4,88
3,75	1000	45	0,585	—	0,585	1,830	0,053	1,9	3,2
4	»	»	0,465	—	0,465	2,25	—	2,25	4,83
4,35	»	»	0,69	—	0,69	2,523	0,0355	2,558	3,7
4,63	900	40	0,562	0	0,562	4,18	—	4,18	7,4
4,83	1000	45	0,547	—	0,547	2,548	—	2,548	4,6
4,85	»	»	0,367	—	0,367	1,163	0,0355	1,198	3,24
4,56	»	»	0,577	—	0,577	2,45	0,106	2,556	4,4
5,11	1200	1 h.	0,675	—	0,675	3,91	—	3,91	5,79
5,36	1000	45	0,525	0	0,525	2,375	0,0887	2,464	4,6
5,40	1000	»	0,495	0	0,495	2,771	0,0355	2,806	5,66
6,95	»	»	0,367	—	0,367	1,98	traces	1,98	5,39
8,13	700	35	0,592	0	0,592	3,538	—	3,538	5,9
9,53	500	25	0,525	—	0,525	3,884	—	3,884	7,3
15,76	1000	45	1,425	—	1,425	7,694	0,177	7,87	5,52

CHAPITRE IV

RESULTATS DES EXPERIENCES (suite) TRICHLORETHYLENE

TOXICITE ET SYMPTOMES

Le trichloréthylène C^2HCl^3 est plus toxique que le tétrachlorure de carbone et moins toxique que le chloroforme.

Sa volatilité relative, par rapport à l'éthane penta-chloré pris comme 1 est de 12,4 et sa toxicité par rapport au tétrachlorure de carbone est 1,9.

PROPRIETES

Le trichloréthylène, comme tous les autres dérivés halogénés des carbures d'hydrogène, est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Sa densité est de 1,46 et son point d'ébullition 88° . Poids du litre en vapeurs 5 grs 920. Nous avons indiqué (p. 18) que la décomposition par la chaleur humide devait s'effectuer suivant la réaction suivante :



Le rapport de Cl/C dans le trichloréthylène C^2HCl^3 est de 4,48.

Il est employé comme solvant des graisses, résines, produits goudronneux, caoutchouc, phosphore, soufre ; il est ininflammable.

Voici le graphique montrant la proportion du Cl libre formé et le tableau des résultats de toutes nos expériences concernant la pyrolyse de trichloréthylène en faible proportion dans l'air (Tab. VII) :

FORMATION DU CHLORE LIBRE DANS LA PYROLYSE A 950°
DU TRICHLORÉTHYLÈNE DILUÉ DANS L'AIR

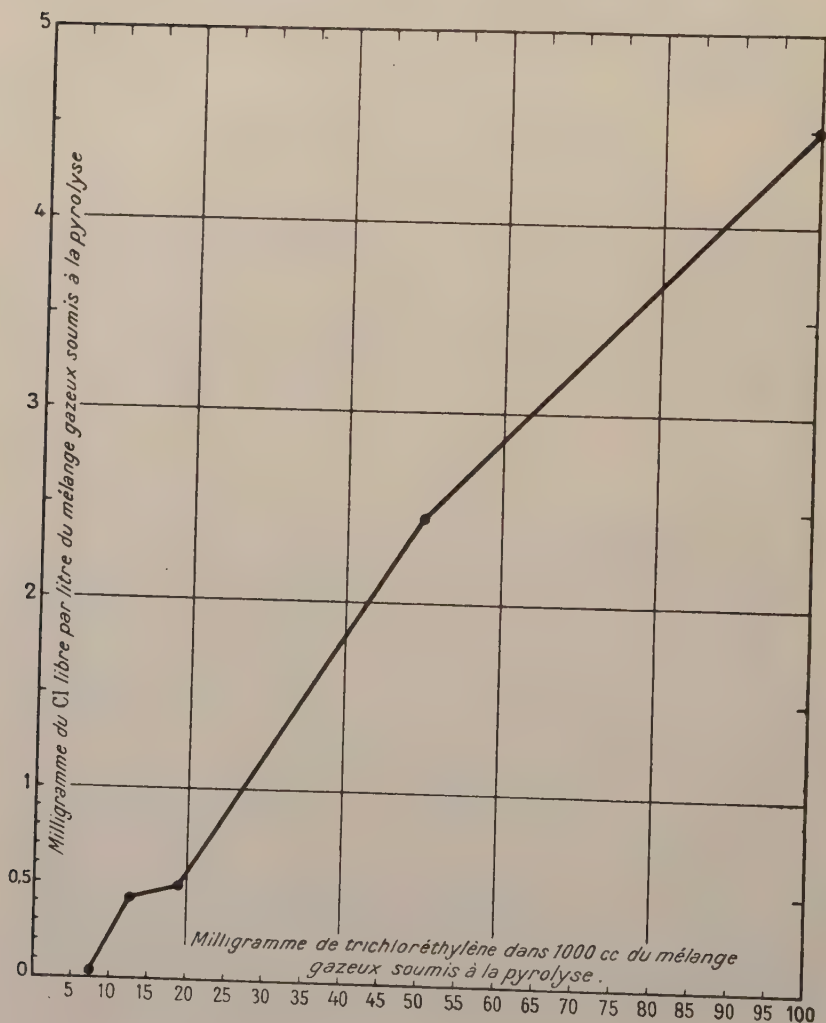


Tableau VII. TETRACHLORETHANE

Quantité de C^2HCl^3 par litre d'air en milligrammes	Volume en cent. cubes du mélange gazeux soumis à la pyrolyse.	Durée de l'expérience	Carbone dosé après pyrolyse à l'état de CO^2 (en milligr.)	Carbone dosé après pyrolyse à l'état de CO (en milligr.)	Carbone total dosé	Chlore dosé après pyrolyse à l'état de HCl . (en milligr.)	Chlore dosé après pyrolyse à l'état de Cl libre (en milligr.)	Chlore total dosé en milligr.)	Rapport Cl/C trouvé	Rapport Cl/C théorique	Procédé employé pour le dosage du chlore à l'état de HCl
0,0531	3000	2 h 30	—	—	—	—	—	0,18	—	4,48	Colorimétrique
0,0877	4000	3 h.	—	—	0,15	—	—	0,26	—	4,48	»
0,167	4000	3 h.	—	—	0,15	—	—	0,54	—	»	»
0,93	1000	45 m	—	—	0,225	—	—	0,75	—	»	»
3,17	1000	45 m	0,345	0	0,345	1,56	—	1,56	4,52	»	Pesée
4,50	1000	45 m	0,787	—	0,787	3,74	—	3,74	4,70	»	»
5,50	800	35 m	0,57	0	0,57	2,425	0,053	2,478	4,33	»	»
5,62	800	35 m	0,68	—	0,68	2,72	—	2,72	4,0	»	»
5,62	800	35 m	0,64	—	0,64	3,29	—	3,29	5,1	»	»
5,9	500	25 m	0,47	—	0,47	2,87	—	2,87	6,0	»	Différence d'alcalinité
8,4	500	25 m	0,787	—	0,787	3,54	—	3,54	4,4	»	Pesée
8,4	1000	45 m	1,24	—	1,24	6,21	—	6,21	4,9	»	»
9,1	500	25 m	0,862	—	0,862	3,2	—	3,2	3,7	»	»
10	500	25 m	0,412	—	0,412	2,326	—	2,326	5,6	»	»
10	500	25 m	0,562	—	0,562	3,54	—	3,54	5,4	»	»
10,5	500	25 m	0,34	—	0,34	1,8	—	1,8	5,3	»	»
10,5	500	25 m	0,952	0	0,952	4,5	0,213	4,713	4,9	»	»
11	500	25 m	0,487	—	0,487	2,92	—	2,92	5,9	»	»
11	500	25 m	0,487	—	0,487	2,8	—	2,8	5,7	»	»
13,42	500	25 m	0,9	—	0,9	3,97	—	3,97	4,4	»	Volumétrique
14	500	25 m	0,86	—	0,86	3,59	—	3,59	4,1	»	Pesée
15,48	500	25 m	1,1	0	1,1	5,85	—	5,85	5,3	»	Volumétrique
15,48	500	25 m	1,1	0	1,1	6,2	—	6,2	5,6	»	Différence d'alcalinité
18,95	—	—	—	—	—	—	0,24	—	—	»	»
21	500	25 m	1,31	—	1,31	5,76	0,2	5,96	4,5	»	»
25,98	520	30 m	1,875	0,0755	1,95	11,36	0,088	11,45	5,8	»	Volumétrique
27	500	25 m	1,54	—	1,54	6,5	—	6,5	4,2	»	Pesée
27,5	500	25 m	2,6	—	2,6	9,9	—	9,9	3,7	»	»
27,5	500	25 m	2,7	—	2,7	10,7	—	10,7	3,96	»	»
27,5	300	20 m	1,35	—	1,35	6,83	—	6,83	5	»	»
50	250	20 m	2,175	0,0407	2,22	10,86	0,603	11,463	5,1	»	»
50,15	200	15 m	1,39	0,06	1,45	6,84	traces	6,84	4,7	»	Volumétrique
50,15	200	15 m	1,39	0,06	1,45	8,18	—	8,18	5,6	»	Différence d'alcalinité
100	500	25 m	3,15	—	4,4	16,9	—	12,633	4,46	»	»
101,3	200	15 m	2,572	0,295	2,867	14,89	0,887	15,75	5,4	»	Pesée

Voici d'autre part des résultats des expériences et extraits du tableau général, par les procédés précis où le chlore est dosé par pesée (Tab. VIII) :

Tableau VIII. TETRACHLORETHANE

Quantité de C^2HCl^3 par litre d'air en milligrammes	Volume en centimètres cubes du mélange gazeux soumis à la pyrolyse.	Durée de l'expérience	Carbone dosé après pyrolyse à l'état de CO^2 (en milligr.)	Carbone dosé après pyrolyse à l'état de CO (en milligr.)	Carbone total dosé	Chlore dosé après pyrolyse à l'état de HCl (en milligr.)	Chlore dosé après pyrolyse à l'état de Cl libre (en milligr.)	Chlore total dose (en milligr.)	Rapport Cl/C trouve
3,17	1000	45	0,345	0	0,345	1,56	—	1,56	4,52
4,5	1000	45	0,787	—	0,787	3,74	—	3,74	4,7
5,5	800	35	0,57	—	0,57	2,425	0,053	2,478	4,33
5,62	800	35	0,68	—	0,68	2,72	—	2,72	4
8,4	500	25	0,787	—	0,787	3,54	—	3,54	5,4
8,4	1000	45	1,24	—	1,24	6,21	—	6,21	4,9
9,1	500	25	0,862	—	0,862	3,2	—	3,2	3,7
10	500	25	0,412	—	0,412	2,326	—	2,326	5,6
10	500	25	0,562	—	0,562	3,54	—	3,54	5,4
10,5	500	25	0,34	—	0,34	1,8	—	1,8	5,3
10,5	500	25	0,952	—	0,952	4,5	0,213	4,713	4,9
11	500	25	0,487	—	0,487	2,92	—	2,92	5,9
11	500	25	0,487	—	0,487	2,8	—	2,8	5,7
14	500	25	0,86	—	0,86	3,59	—	3,59	4,1
27	500	25	1,54	—	1,54	6,5	—	6,5	4,2
27,5	500	25	2,6	—	2,6	9,9	—	9,9	3,7
27,5	500	25	2,7	—	2,7	10,7	—	10,7	3,96
27,5	300	20	1,35	—	1,35	6,83	—	6,83	5,5
50	250	20	2,175	0,0407	2,22	10,86	0,603	11,463	5,1
101,3	200	15	2,572	0,295	2,867	14,87	0,887	15,75	5,4

CHAPITRE V

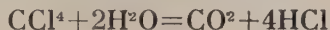
RESUME ET DISCUSSION DES RESULTATS DES EXPERIENCES DECRITES AUX CHAPITRES PRECEDENTS

Nous avons étudié la pyrolyse des dérivés chlorés de carbures d'hydrogènes (alcoylhalogènes) en faibles proportions dans l'air.

Dans nos expériences, il s'agissait d'air saturé de vapeur d'eau aux températures ambiantes (1).

Elles ont porté sur le tétrachlorure de carbone, le chloroforme, le tétrachloréthane et le trichloréthylène.

1° *Tétrachlorure de carbone.* — La pyrolyse du tétrachlorure de carbone dilué dans de l'air s'effectue au rouge (950°) suivant l'équation :



(1) Rappelons qu'à 760 m/m des quantités de vapeur d'eau dans l'air saturé sont les suivantes :

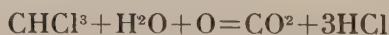
Température	en milligrammes par litre d'air
18°	15,2
19°	16,2
20°	17,1
21°	18,2
22°	19,3

Sans formation de traces notables, d'autres produits, tels : *chlore libre*, *oxyde de carbone*, tant que les quantités de tétrachlorure de carbone dans l'air ne dépassent pas 10 milligrammes par litre d'air. La proportion de chlore libre peut atteindre 20 % du chlore total dans les produits de la pyrolyse du tétrachlorure de carbone jusqu'à concurrence de 100 milligrammes de tétrachlorure de carbone par litre d'air (voir tracés p. 43).

En ce qui concerne la formation d'oxyde de carbone, le maximum de carbone transformé en oxyde de carbone atteint 4,2 % du carbone total lors de la pyrolyse du tétrachlorure de carbone jusqu'à concurrence de 100 milligrammes de ce produit par litre d'air.

En aucun cas nous n'avons décelé (jusqu'à concurrence de 100 milligrammes de CCl_4 par litre d'air) de phosgène, ni de chlorure de silicium (ce dernier pouvant provenir d'une attaque du quartz).

2° *Chloroforme*. — La pyrolyse du chloroforme dilué dans l'air s'effectue au rouge (950°) suivant l'équation :



Mais avec formations notables d'autres produits (chlore libre et oxyde de carbone) dès que des quantités de chloroforme dépassent 4 milligrammes de ce corps par litre d'air.

La formation de chlore libre atteint 13,5 % du chlore total jusqu'à concurrence de 100 milligrammes de chloroforme par litre d'air (voir tracés p. 50).

La formation d'oxyde de carbone devient notable dès que les quantités de chloroforme soumis à la pyrolyse dépassent 7 milligr. 6 par litre d'air, et la proportion de carbone transformé en oxyde de carbone atteint 3,5 % du carbone total jusqu'à concur-

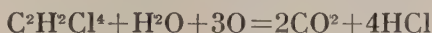
rence de 100 milligrammes de chloroforme pyrolyse par litre d'air.

Voici d'ailleurs quelques données concernant le chlore et d'oxyde de carbone.

Chloroforme (en milligrammes) Teneur par litre d'air	C à l'état de CO dans les produits de la pyrolyse (milligramme par litre)	Chlore libre dans les produits de la pyrolyse
7,6	0,0625	
54	0,447	5,855
98	0,298	11,833

3° *Tétrachloréthane*. — Etant donné la faible volatilité de ce composé (p. E. 147, voir p. 39), les expériences n'ont porté que sur des atmosphères contenant au maximum 15 milligrammes de tétrachloréthane par litre d'air.

La pyrolyse du tétrachloréthane dilué dans l'air s'effectue au rouge (950°) suivant l'équation :

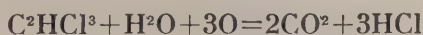


sans formation de traces notables d'autres produits tant que la quantité de tétrachloréthane par litre d'air ne dépasse pas 5 milligrammes.

La formation de chlore libre atteint 2,2 % du chlore total jusqu'à concurrence de 15 milligrammes de $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ pyrolysé par litre d'air (voir tracés page 56).

Quant au carbone transformé en oxyde de carbone il atteint 7,7 % du carbone total jusqu'à concurrence de 15 milligrammes de tétrachloréthane pyrolysé par litre d'air (voir p. 57).

4° *Trichloréthylène*. — La pyrolyse du trichloréthylène dilué dans l'air s'effectue au rouge (950°) suivant l'équation :



sans formation notable d'autres produits tant que la quantité de trichloréthylène ne dépasse pas 12 milligrammes par litre d'air.

La formation de chlore libre n'atteint que 4 % du chlore total (jusqu'à concurrence de 100 milligr. de trichloréthylène pyrolyse par litre d'air) (voir tracés p. 60).

Quant au carbone transformé en oxyde de carbone il est relativement élevé, puisque le carbone transformé en oxyde de carbone atteint 10,2 % du carbone total jusqu'à concurrence de 100 milligrammes de trichloréthylène pyrolysé par litre d'air.

Dans aucun cas (tétrachlorure de carbone, chloroforme, tétrachloréthane, trichloréthylène), nous n'avons décelé de phosgène, ni de chlorure de silicium dans l'hypothèse d'une attaque du tube de quartz par le chlore à haute température. Cette recherche a été effectuée soit par entraînement dans de l'eau, dans de l'eau de baryte, enfin par rinçage des tubes de quartz après expérience.

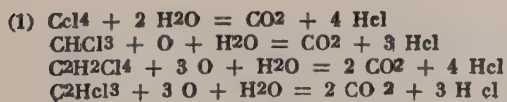
Les résultats ci-dessus résumés ont été obtenus par des nombreuses expériences.

Nous n'avons retenu définitivement de toutes les expériences que les résultats de celles où le gaz chlorhydrique provenant de la pyrolyse a été dosé par pesée du chlore correspondant de chlorure d'argent.

Voici le résumé général des résultats qui nous ont paru présenter le maximum de précision :

	C Cl ⁴	C ² H ² Cl ⁴	CHCl ³	C ² HCl ³
Nombre d'expériences....	10	17	18	22
Limites des teneurs en alcoylhalogènes (en milligrammes par litre d'air)	3,1 à 100	3,26 à 15,76	3,7 à 98,4	3,17 à 101,3
Rapport théorique Cl/C ..	11,83	5,91	8,87	4,48
Rapports trouvés.....	11,5 - 11,6 11,8 - 10,4 11,3 - 11,3 11,8 - 15,1 15,1 - 12,8	4,3 - 3,8 4,8 - 3,2 4,8 3,7 - 7,4 4,6 - 3,2 4,4 - 5,7 4,6 - 5,6 5,3 - 5,9 7,3 - 5,5	8,6 - 7,8 8,7 - 8,7 6,8 - 9,4 8,2 - 6,5 7,4 - 8,2 8,5 - 10 8,1 - 8,8 10,7 - 11,1 11 -	4,5 - 4,7 4,3 - 4 5,1 - 4,4 4,9 - 3,7 6,7 - 5,6 5,4 - 5,3 4,9 - 5,7 4,1 - 4,2 5,7 - 3,9 5 - 5,1 5,4 -
Nombre d'expériences où le rapport trouvé est égal au rapport théori- que	6	5	9	10

Ainsi la lecture de ce tableau montre que malgré toutes les précautions minutieuses et la précision des procédés de dosage employés, les équations théoriques de pyrolyse ⁽¹⁾ ne se sont pas constamment vérifiées.



Mais nos déterminations nous permettent de conclure que le défaut inévitable des procédés de dosage de CO^2 et de HCl , dans les conditions particulièrement délicates de nos expériences, est seul à mettre en cause si les équations théoriques n'ont pas été constamment vérifiées.

Toutefois il est permis, malgré les écarts de nos résultats, de tirer de ces données, au point de vue des applications pratiques à la détermination des alcoyl-halogènes dans l'air quelques indications concernant la nature du composé halogéné soumis à la pyrolyse.

Ces indications sont les suivantes :

Rapport Cl/C trouvé	Composé halogéné probable
3,7 à 7	tétrachloréthane ou trichloréthylène
7 à 11	chloroforme
11 à 15	tétrachlorure de carbone

Sensibilité. — On constate que dans les conditions spécifiées de nos expériences on note l'apparition d'un trouble net du nitrate d'argent, après déplacement de trois litres d'air à travers l'appareil lorsque cet air contient :

	En milligrammes par litre d'air	En proportion volumétrique
Chloroforme	0,015	3 millionièmes
Tétrachloréthane	0,04	5 —
Trichloréthylène	0,05	8,5 —
Tétrachlorure de carb.	0,07	10 —

TROISIEME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

APPLICATION PRATIQUE : RECHERCHE DANS L'AIR

Nous avons employé, à cet effet, le dispositif perfectionné qui nous a servi aux recherches d'ordre théorique, exposé dans les chapitres précédents (dispositif comprenant 2 barboteurs Cloez-Kohn-Abrest) A et B contenant chacun 5 cmc. d'eau de baryte, le tube de quartz coudé à angle droit et dont la partie verticale est chauffée par le four Lhomme et Argy.

A la sortie du four, le tube fait corps par un rodage avec notre barboteur C à boules (voir fig. 7) contenant 10 cmc. d'une solution de nitrate d'argent acidulé par l'acide nitrique ⁽¹⁾ ; ce barboteur C est lui-même rodé avec un barboteur D (Cloez-Kohn-Abrest) contenant 5 cmc. d'eau de baryte.

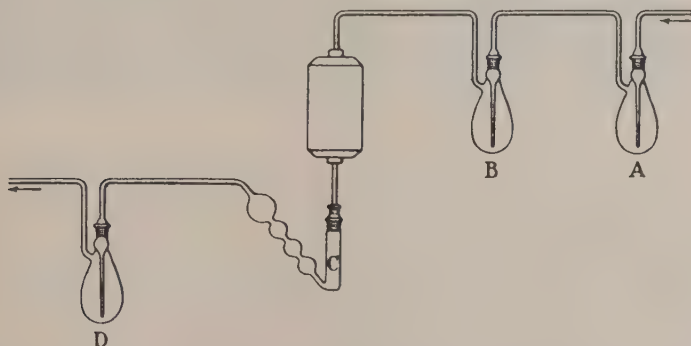
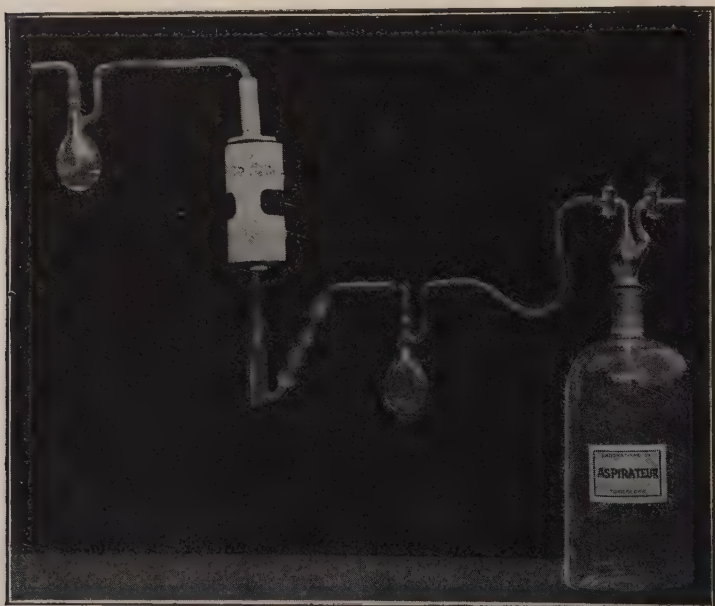


FIG. 7

- (1) Nitrate d'argent : 10 gr.
 eau : 190 cmc.
Acide nitrique : 10 cmc.

L'aspiration de l'air à travers le système est obtenue par un aspirateur quelconque ; mais nous employons de préférence un flacon de 2 ou de 4 litres (modèle du Laboratoire de Toxicologie) vide d'air ou de gaz.

Le dispositif dont les détails sont représentés page 70 (fig. 7) par des dessins, se trouve reproduit exactement par la photographie ci-dessous :



L'aspiration est réalisée avec une vitesse moyenne horaire de 1.500 cmc.

FONCTIONNEMENT

Pour toute opération valable, il importe au préalable, ou autant que possible, d'effectuer dans un

local, atelier, etc., un essai, à blanc, avec de l'air atmosphérique normal. On portera d'abord le four au rouge ⁽¹⁾, on aspire pendant 5 à 10 minutes de l'air normal, pour vérifier l'absence de toute impureté pouvant fausser l'expérience.

Si toutefois on devait opérer directement la recherche des alcoylhalogènes sur de l'air atmosphérique, on effectuerait une première expérience dite de purification du tube ; on n'en tiendra pas compte au cas où elle indiquerait la présence de dérivés halogénés organiques volatils.

Rappelons que l'eau de baryte de A et B retient CO_2 atmosphérique (et éventuellement les vapeurs chlorhydriques, bromhydriques, cyanhydriques et autres acides).

En général, il suffit d'un seul barboteur pour absorber intégralement l'acide carbonique de l'air analysé, le second est donc de contrôle. (Dans certains cas toutefois, lorsque les proportions d'alcoylhalogènes dans l'air sont très faibles, pour éviter la condensation du gaz chlorhydrique à la sortie du tube de quartz dans la partie cylindrique du barboteur D et pour rendre le trouble du nitrate d'argent plus visible, on doit maintenir chaude cette partie du barboteur au moyen d'un bain d'eau suffisamment chauffé : 70°).

Cette précaution présente en outre l'avantage de libérer entièrement l'acide carbonique qui pourrait être retenu par la solution de nitrate d'argent.

(Présence de proportions massives d'acide carbonique) : le deuxième barboteur est nécessaire.

La présence d'un dérivé halogéné organique volatil (alcoylhalogène, etc.) se traduit par l'apparition d'un

(1) Avec le courant ordinaire à 110°-120 (ne pas dépasser 120 volts) le four est porté à la température maximum, en 15 minutes.

trouble ou d'un précipité dans le barboteur à boules ; l'acide carbonique, produit de la pyrolyse, est retenu par le barboteur D. Il importe de le doser, de même qu'il importe de doser CO_2 préexistant dans l'air.

Pour doser approximativement le *chlore*, on recueille le précipité formé dans le barboteur à boules, on le lave sur filtre *entièrement* avec de l'eau distillée ; quand il ne reste plus trace de nitrate d'argent, on dissout le précipité sur filtre, dans 10 cmc. de solution d'ammoniaque, à 11° B.

On ajoute 1 cmc. de solution à 5 p. 100 de gomme arabique ; 10 gouttes d'une solution récente à 10 p. 100 de sulfure de sodium ; on compare la teinte brune obtenue dans le mélange avec celles que donnent dans ces conditions des quantités connues de chlore à l'état de chlorure d'argent.

Au cas où le précipité de chlorure d'argent formé dans la boule serait relativement abondant, on emploierait, en vue de l'évaluation, du sulfure colloïdal d'argent qu'une partie aliquote de la solution ammoniacale de l'halogénure.

IDENTIFICATION DE L'HALOGENURE

Dans certains cas, il y a lieu de vérifier s'il s'agit bien de chlorure ou de bromure.

Pour le brôme : prendre une partie de la solution ammoniacale, précipiter Ag par H_2S en solution aqueuse, filtrer et caractériser le brôme par les réactions classiques.

(1) On porte à sec la solution obtenue, on reprend par H_2O , on ajoute de la fuchsine décolorée par SO_4H_2 , on obtient une coloration rouge, si on ajoute du CHCl_3 et qu'on agite, le chloroforme se colore en rouge.

DURÉE DE L'EXPÉRIENCE.

Variable selon la proportion d'alcoylhalogènes décelée.

Calcul approximatif du résultat :

1 de chlore ou de brôme correspond à	{	$\text{CHCl}^3=1,1222$
		$\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^4=1,1840$
		$\text{BrCH}_3=1,1875$
		$\text{C}^2\text{HCl}^3=1,2347$
		$\text{CCl}^4=1,0845$

Ces résultats ne valent que pour des quantités de dérivés halogénés ne dépassant pas 50 milligrammes par litre.

Autrement dit, pour les quantités comprises entre 50 et 100 milligrammes, il y a lieu d'établir des corrections d'après les données exposées dans les chapitres I, II, III, IV, II^e Partie, concernant la formation de chlore libre.

Elles peuvent entraîner une majoration de 8 p. 100 du chlore effectivement évalué à l'état de *chlorure d'argent*.

CHAPITRE II

APPLICATION A LA RECHERCHE DES CARBURES D'HYDROGENE (benzine, etc.)

Pour la recherche des carbures d'hydrogène (benzine), nous avons appliqué, conformément aux méthodes de M. KOHN-ABREST, un dispositif très simple. Nous avons un four avec le tube de quartz, deux bar-

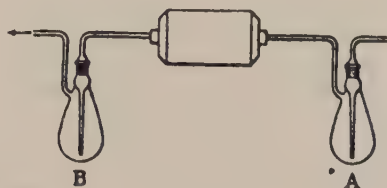


FIG. 8

boteurs (Cloezy-Kohn-Abrest) A et B contenant chacun 5 cmc. d'eau de baryte. Le système se termine par un aspirateur (flacon de 2 à 4 litres) vide d'air et de gaz.

Lorsque le four est rouge, on aspire un courant d'air à travers le tube de quartz ; le tube est chauffé sur une longueur de 10 cm.

La vitesse est toujours de 1.500 par heure.

L'acide carbonique atmosphérique est intégralement retenu par le barboteur A, et le carbure en passant dans le tube de quartz est brûlé et donne de

l'acide carbonique qui arrive dans le barboteur B et forme le carbonate de baryum.

On peut également employer notre dispositif précédemment décrit pour le dosage des alcoylhalogènes. Dans ce cas, on n'introduit aucun liquide (solution de nitrate d'argent ou autre) dans le barboteur à boules.

Nous avons effectué ainsi des recherches de benzine dans les ateliers de l'Imprimerie Nationale, à Paris, en 1936.

Nous avons effectué ⁽¹⁾, en présence et sous la direction de M. KOHN-ABREST, l'analyse de l'air dans les ateliers de l'Imprimerie Nationale, où on utilise la benzine pour le dégraissage des plaques de zinc.

Pour la recherche de la benzine, nous avons employé le dispositif précédemment décrit (un four avec le tube de quartz et deux barboteurs Cloez-Kohn-Abrest, contenant chacun 5 cmc. d'eau de baryte et un flacon vide de 4 litres comme aspirateur).

Dans les conditions où nous avons effectué cette recherche, la moindre trace de benzine existant dans l'air nous donne après la combustion des troubles dans le barboteur B.

Nous donnons, à titre d'exemple, une des analyses effectuées sur place :

Volume d'air aspiré (11 h. à 12 h.) .	1 litre
Acide carbonique préexistant	0 cmc. 54
Acide carbonique produit par combustion	0 cmc. 51
Evaluation en <i>benzine</i> de l'acide carbonique produit par combustion	0,32 mgr.
Soit, proportion volumétrique de benzine dans l'air	0,089 p. 1000

(1) Avec MM. EYRAUD et JARDIN du Laboratoire de Toxicologie.

CONCLUSIONS DE M. KOHN-ABREST : Les vapeurs de benzine pourraient être à la longue nuisibles pour des personnes déjà atteintes de troubles pathologiques (du foie, des reins ou des poumons), si le taux de ces vapeurs dépassait 5 à 6 milligrammes par litre d'air.

L'atmosphère immédiatement au-dessus de l'établi de ponce, contenant 6 milligrammes de benzine par litre d'air, semble donc être un peu suspect au point de vue hygiénique.

CHAPITRE III

APPLICATION PRATIQUE A LA RECHERCHE TOXICOLOGIQUE ET DES ALCOYLHALOGENES

Pour la recherche des alcoylhalogènes dans les organes, nous avons employé le nouvel appareil de M. KOHN-ABREST et suivi ses prescriptions.

Ce dispositif comprend, rappelons-le :

Un ballon A : 200 à 300 cmc. contenant la matière chauffée vers $+ 90-95^{\circ}$; avant A, deux laveurs B à solution 5 % NO^3Ag fortement nitrifiée ; après A, deux autres laveurs B' très semblables dans un bain d'eau à $+ 60^{\circ}-70^{\circ}$; le dernier laveur B' est relié au tube de quartz T chauffé par un four à résistance (Lhomme et Argy) ; à la sortie de T, un petit barboteur Liebig ou un barboteur plat Cloez-Kohn-Abrest L, relié à un autre barboteur de garde G, contenant de la solution à 5 % NO^3Ag . Un aspirateur quelconque termine le dispositif.

Pour les organes, on effectue la recherche directe ou indirecte.

1° RECHERCHE DIRECTE : On prélève 25 à 100 grs d'organes que l'on divise aux ciseaux. Pendant le prélèvement et le coupage de l'organe, il faut prendre la précaution de le refroidir afin d'éviter l'évaporation possible des alcoylhalogènes,

On introduit l'organe dans le ballon A avec son volume d'eau et en acidifiant par de l'acide tartrique.

On porte le four au rouge et l'on fait passer un courant d'air au moyen d'une trompe à eau ou autre aspirateur.

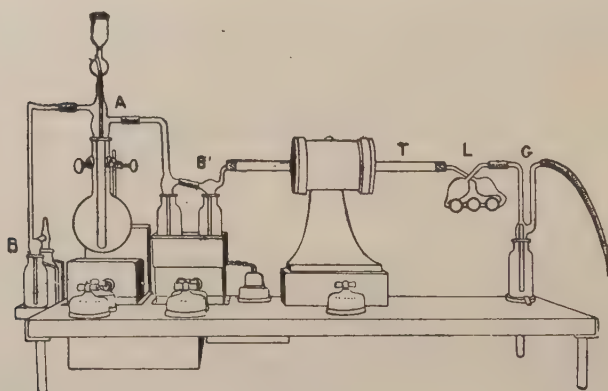


FIG. 9

Le courant d'air purifié par les laveurs B barbotant à travers le mélange, entraîne les vapeurs dans les deux laveurs B' dont un seul suffit pour retenir H^2S , HCy , HCl , HBr , etc., existants, puis les vapeurs sont entraînées à travers le tube de quartz.

La présence des alcoylhalogènes se traduit en quelques minutes par une louche, puis un précipité dans le barboteur Liebig.

2° RECHERCHE INDIRECTE. — On introduit dans le ballon A, non pas des organes, mais une partie du distillat provenant du traitement toxicologique habituel d'environ 1 kg. de viscères (recherches des poisons volatils ; voir le Précis de Toxicologie), et on opère de la même façon.

La sensibilité de ce dispositif et de cette méthode

est de quelques millionièmes d'alcoylhalogènes (chloroforme) dans ces viscères.

Rappelons que (voir p. 80) ce même dispositif peut servir aussi pour la recherche des alcoylhalogènes dans l'air.

Dans ce cas, on supprime le ballon A et on relie directement les laveurs B au tube de quartz.

Cette excellente méthode générale de pyrolyse a été effectivement utilisée depuis par M. TIFFENEAU, dans la recherche de localisation du bromure de méthyle dans l'organisme.

Cause d'erreurs. Ne pas tenir compte en toxicologie où on opère sur des quantités considérables d'organes, de la formation des traces d'halogénure d'argent lorsque celle-ci représente moins de 1/30 de milligramme de Cl.

Effectuer préalablement une expérience à blanc pendant un certain temps afin de nettoyer le dispositif, car il arrive souvent que, pendant le montage, une impureté quelconque entre dans le tube de quartz et qu'après le chauffage elle donne des traces de précipité blanc.

Sur 88 déterminations toxicologiques effectuées en 1935-1936, nous avons décelé 9 fois des traces d'alcoylhalogènes, alors qu'il n'y avait nullement lieu de suspecter une administration ou une absorption quelconque de chloroforme, tétrachlorure de carbone, etc.

On peut donc conclure que l'organisme humain peut contenir parfois des traces d'alcoylhalogènes, dues à des transformations purement biologiques. Il est important de le noter, pour éviter des erreurs d'interprétation, concernant la présence de *traces* de substances, dites anormales, dans l'organisme.

CONCLUSIONS

L'étude systématique, par de nouveaux dispositifs, de la « pyrolyse » (décomposition au rouge) vers 950° des dérivés chlorés des carbures d'hydrogène (alcoylhalogènes) dilués dans de l'air, conduit aux résultats suivants :

I. — La pyrolyse des alcoylhalogènes (tétrachlorure de carbone, chloroforme, trichloréthylène, tétrachloréthane) s'effectue sans formation notable de produits autres que CO^2 et HCl , tant que les proportions des alcoylhalogènes précités ne dépassent pas par litre d'air :

- 10 milligrammes pour CCl^4 ;
- 4 milligrammes pour CHCl^3 ;
- 12 milligrammes pour C^2HCl^3 ;
- 5 milligrammes pour $\text{C}^2\text{H}^2\text{Cl}^4$.

II. — Au-dessus de ces teneurs respectives, la pyrolyse provoque, outre la formation principale de HCl et de CO^2 , celle du chlore libre et d'oxyde de carbone. Dans les expériences effectuées progressivement avec des atmosphères contenant jusqu'à 100 milligrammes d'alcoylhalogènes par litre d'air, aucune trace d'autre produit, tels : phosgène, chlorure de silicium, n'ont été décelés.

III. — En ce qui concerne la formation d'*oxyde de carbone*, le maximum de carbone transformé en oxyde de carbone atteint 4,2 p. 100 du carbone total, lors de la pyrolyse du tétrachlorure de carbone jus-

qu'à concurrence de 100 milligrammes de ce produit par litre d'air.

Ce maximum est de 3,5 p. 100, pour le chloroforme.

Il est de 10,2 p. 100 pour le trichloréthylène. Pour le tétrachloréthane, le maximum de la proportion de carbone transformé en oxyde de carbone par rapport au carbone total (jusqu'à concurrence de 15 milligr. 7 de tétrachloréthane par litre d'air) est de 7,7 p. 100.

IV. — En ce qui concerne le *chlore libre*, il atteint au maximum 20 p. 100 du chlore total dans les produits de la pyrolyse du tétrachlorure de carbone (jusqu'à concurrence de 98 milligrammes de CCl_4 par litre d'air).

12 p. 100 dans les produits de la pyrolyse du chloroforme (jusqu'à concurrence de 100 milligrammes de CHCl_3 par litre d'air).

4 p. 100 dans les produits de la pyrolyse du trichloréthylène (jusqu'à concurrence de 100 milligrammes de C_2HCl_3 par litre d'air).

2,2 p. 100 dans les produits de la pyrolyse du tétrachloréthane (jusqu'à concurrence de 15 milligrammes de $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ par litre d'air).

V. — Mais au point de vue des applications pratiques de la pyrolyse des alcoylhalogènes, à l'analyse suivant des principes de M. KOHN-ABREST, il y a lieu de noter que les proportions de chlore libre et d'oxyde de carbone restent pratiquement négligeables, tant que les teneurs de l'air en *tétrachlorure de carbone*, *chloroforme* et *trichloréthylène*, restent inférieures à 10 milligrammes par litre et à 5 milligrammes en ce qui concerne le tétrachloréthane.

VI. — Les formations de chlore libre et d'oxyde de carbone sont d'ailleurs très irrégulières. Elles sont in-

dépendantes du degré hygrométrique, c'est-à-dire que même en présence d'une quantité de vapeur d'eau suffisante, pour assurer théoriquement la pyrolyse avec formation exclusive de CO^2 et HCl , il peut se former du chlore libre et de l'oxyde de carbone.

VII. — Comme principale application pratique, tirée des recherches sur la pyrolyse, objet de ce travail, on doit indiquer le dépistage des alcoylhalogènes dans l'air, sujet particulièrement important en hygiène industrielle.

Le procédé et le dispositif employés à cet effet permettent de déceler (par trouble du chlorure d'argent dans l'air : volumétriquement : 3 millionièmes de chloroforme, 8,5 millionièmes de trichloréthylène, 10 millionièmes de tétrachlorure de carbone et 5 millionièmes de tétrachloréthane.

VIII. — Bien que la pyrolyse ne permette que de déceler les alcoylhalogènes en bloc, mais non de les identifier spécialement, le dosage simultané du *carbone* (CO^2) et du *chlore* (HCl) résultant de la pyrolyse par le moyen très simple indiqué dans ce travail, peut donner certaines indications d'ordre qualitatif.

Soit R le rapport de Cl/C (chlore-carbone) des produits de pyrolyse.

Pour R... Corps probable ;

3,7 à 7... tétrachloréthane ou trichloréthylène ;

7 à 11... chloroforme ;

11 à 15... tétrachlorure de carbone.

IX. — D'autres applications ont été étudiées dans ce travail : Recherche toxicologique des alcoylhalogènes, qui montre que dans le corps humain il existe

parfois (dans 10 p. 100 des cas étudiés) des traces d'alcoylhalogènes sans aucune signification toxicologique et par conséquent négligeable.

Détermination sur place des carbures d'hydrogène dans l'air, etc.

BIBLIOGRAPHIE

- ARNDT F. — Halogène, méthode simple de dosage par combustion dans un courant d'oxygène sur l'amianté platiné. *D - ch. G.E.* 57, p. 763-764 - 5, 1924.
- ASTOCK et W. WUNSTROW. — Décomposition de l'oxychlorure de carbone sous l'action de la chaleur. *Zeit anorj. ch.*, t. 147, p. 245-255, 8, 1925.
- BERTHELOT. — *Traité pratique de l'analyse des gaz.*
- BROUARDEL. — Les asphyxies par les gaz, les vapeurs et les anesthésiques. 1896.
- DUPONT V. — *Thèse Faculté de médecine Paris*, 1905.
- DEMONT V. — Thèse de pharmacie action de sulfure de K et de Na sur le chloroforme.
- FOLHEN. — *Technique moderne*, 1921, p. 35.
- GAUTHIER A. — Les combustibles de l'air, 1901.
- GRAENECHER. — Microdétermination du carbone par méthode volumétrique. *Helv. chir. Acta*, t. 10, p. 449-471 - 7, 1928.
- HARCOUT. — *Chimie Soc.*, t. 77, 1899.
- KOHN ABREST. — *Précis de Toxicologie.*
- Recherche sur tetrachlorure de carbone. *Analyse Chim. Analyt.*, 15 mai 1933.
 - *C.R.A.S.*, t. 199, p. 237, 1934. Recherche toxicolog. de alcoylhalogène.
 - Chloroforme recherche en toxicologie. *Bull. S. Ch.*, XXXVII, 794, 1925.
 - *Traité de chimie toxicologique*, II^e édition, 1924.

- Recherche des poisons volatils. *Revue générale des Sciences*, 15 janvier 1935.
- Nouveau dispositif pour la détermination rapide de certains gaz ou vapeurs dans l'air. *Anal. de falci.*, septembre-octobre, 1935.
- Vade-Mecum de l'Hygiéniste du travail.
- Sur l'analyse toxicologique de l'air. *Centre de documentation technique*, 1936; et *Revue de chimie industrielle*, 1936.
- 1937, en cours d'impression.
- KLING et SCHMUTZ. — *C. R. Ac. Sc.*, 1919.
- KAMERLINGH. — Constant. physiques de CCl_4 et CHCl_3 , *C. R.*, t. 174, p. 365, 2, 1922.
- LEHMANN. — *Arch. f. Hy.*, 1911, t. 74.
- MULLER E. et AUBER A. — Action de la lumière ultraviolette sur le tetrachloretrane. *D. ch. A.*, t. 65, p. 985, 6, 1932.
- NICLOUX. — Chloroforme. - Microdosage dans le sang et dans les tissus. *Bull. S. chi.*, XXXVIII, 815, 1925.
- Chloroforme microdosage.
- *Bul. S. ch.*, XXXVII, 251, 1925.
- *Bul. S. ch.*, T. XXXV, 1909, p. 326.
- NICLOUX et A. Yvanovitch. — Nouvelle détermination de la teneur en CHCl_3 du système nerveux au cours de l'anesthésie, dosage de l'anesthésique dans les ganglions sympathiques. *C. R. S.* 1., t. 98, p. 272 - 6, 1925.
- Le microdosage du CHCl_3 dans le sang ou dans une atmosphère gazeuse. *C. R. So. li.*, 1927.
- NICLOUX et SCOTTIFOGLIÉNI. — Absorption et le coefficient de solubilité de la vapeur de CHCl_3 dans l'eau, le sérum et le plasma ou le lait. *C. R. Sos. biol.*, 1927.
- OGIER et KOHN-ABREST. — *Traité de Toxicologie*, 1^{re} édition, 1899.

- ROSS J. H. — Réaction colorée du chloroforme et de l'hydrate de chloral. *Jour. bil. chim.*, t. 58, p. 641-642, 1923.
- WEISER H. B. et WIGHLMAN G. E. — Préparation du tetrachloréthane. *Chemistry*, t. 23, p. 414-439, 6, 1919.
- VADE-MECUM de l'Hygiéniste du travail. - Méthode de recherche et d'analyses. *Bureau inter. du travail*. Genève 1936.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	9
HISTORIQUE	13

PREMIÈRE PARTIE

<i>Chapitre premier.</i> — Données acquises par la décomposition pyrogénée des alcoylhalogènes	17
<i>Chapitre II.</i> — Etude de la décomposition au rouge des dérivés halogénés mélangés à l'air en faible proportion	21
<i>Chapitre III.</i> — Détermination et dosage des produits de décomposition	29

DEUXIÈME PARTIE

<i>Chapitre premier.</i> — Résultats des expériences : <i>Tétrachlorure de carbone</i>	39
<i>Chapitre II.</i> — Résultats des expériences (suite) : <i>Chloroforme</i>	47
<i>Chapitre III.</i> — Résultat des expériences (suite) : <i>Tétrachloroéthane</i>	55
<i>Chapitre IV.</i> — Résultats des expériences (suite) : <i>Tétrichloréthylène</i>	59
<i>Chapitre V.</i> — Résumé et discussion des résultats des expériences décrites aux chapitres précédents.	63

TROISIÈME PARTIE

<i>Chapitre premier.</i> — Application pratique, recherche dans l'air	69
<i>Chapitre II.</i> — Application à la recherche des carbures d'hydrogènes (benzine, etc...)	75
<i>Chapitre III.</i> — Application pratique à la recherche toxicologique des alcoylhalogènes	79
CONCLUSIONS	83
BIBLIOGRAPHIE	87

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les carbures d'hydrogènes dans les matières grasses et les cires

Vu et approuvé :

Paris, le 14 Décembre 1936.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Ch. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer,

LE RECTEUR

DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

S. CHARLETY.



IMPRIMERIE SPÉCIALE
DE
MM. VIGOT Frères



